ENCYCLOPÉDIE

CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. **ARSON** et **AUDOUIN**, ingénieura en chef des travaux chimiques à la Compagnie parisienne du Caz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'Ecole polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ing. direct. de la maison Christophle; **M. BOURGEOIS**, préparal. du cours de chimie organ. au Muséun
BOURGOIN, professeur û l'École de pharmacie; **BOUTAN**, ingénieur des mines
CAMUS, directeur de la Compagnie du Caz; **AD. CARNOT**, directeur des études de l'École des mines
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; **CLEVE**, prof. à l'Université d'Upsal; **CH. CLOEZ**, répét. à l'Ec. polytech
CUMENGE, ingén. en chef des mines; **CURIE (J.)**, maître de confér. à la Faculté des sciences de Montpellier
DEBIZE, ingénieur en chef des manufactures de l'État; **DEBRAY**, membre de l'Institut
DECAUX, directeur des teintures des manufactures de l'État; **DEHÉRAIN**, professeur au Muséum
DITTE, profes. à la Faculté des sciences de Caen; **DUBREUIL**, président de la Chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX. professeur à l'Institut agronomique; **DUQUESNAY**, ingénieur des manufactures de l'État
EUVERTE, direct. des forges de Terre-Noire; **FUCHS**, ingénieur en chef des mines
DE FORCRAND, docteur ès sciences; **GAUDIN**, ancien élève de l'École polytechnique, professeur de chimie
GIRARD, directeur du Laboratoire municipal; **GRANDEAU**, direct. de la station agron. de Nancy
L. GRUNER, inspecteur général des mines; **GUNTZ**, docteur ès sciences
HENRIVAUX, directeur de la manufacture des glaces de Saint-Gobain; **JOANNIS**, docteur ès sciences
JOLY, maître de conférences à la Sorbonne; **JOULIE**, pharmacien en chef de l'hospice Dubois
JUNGFLEISCH, prof. à l'École de pharm.; **KOLB**, administrat. de la Soc. des manuf. des produits chim. du Nord
LEMOINE, ingénieur en chef des ponts et chaussées, répétiteur à l'École polytechnique
LEIDIÉ, pharm. en ch. de l'hôpital Necker; **LODIN**, ing. des mines; **MALLARD**, profess. à l'École des minea
MARGOTTET, professeur à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, président du Conseil d'administration de la Compagnie parisienne du Caz
MARGUIN. ancien élève de l'École polytechnique; **MATHEY**, directeur des houillères de Blanzy
MEUNIER (Stanislas), aide naturaliste au Muséum; **MOISSAN**, agrégé à l'École de pharmacie
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique; **NIVOIT**, prof. à l'École des ponta et chaussécs
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, direct. du laboratoire de toxicologie à la préfect. de police
PABST, chim. princ. du Laboratoire municipal; **PARMENTIER**, prof. à la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de prod. chim. du Midi; **PERSOZ**, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie; **RIBAN**, direct. du labor. de chimie à la Sorbonne
SABATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse; **SARRAU**, prof. à l'École polytechnique
SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de méd. de Nancy; **SCHLOESING**, prof. au Cons. des arts et métiers
SOREL, ancien ingénieur des manufactures de l'État; **TERREIL**, aide naturaliste au Muséum
TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille; **URBAIN**, répétiteur à l'École centrale des arts et manufacturcs
VERNEUIL, professeur de chimie; **VIEILLE**, ing. des poudres et salpêtres
VILLIERS, agrégé à l'École de pharmacie; **VINCENT**, professeur à l'Écolo centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon, et **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc., etc

TOME III. — **MÉTAUX**

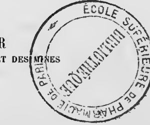
14e CAHIER

Cuivre et Mercure

Par MM. ROUSSEAU et JOANNIS

PARIS
Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR
LIBRAIRE DES CORPS DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES MINES
49, Quai des Augustins, 49

1885



On a constaté sa présence dans quelques eaux minérales (Toplitz, Mondorf, etc.), ainsi que dans les dépôts ocreux d'un grand nombre de source (Griesbach, Wiesbaden, Buzancy, Château-Thierry, Bourbonne-les-Bains, etc.) Malaguti, Durocher et Sarzeau l'ont rencontré dans un certain nombre d varechs, et Grandeau dans les cendres de différentes plantes, notamment le tabac et la betterave (1). Millon avait conclu à son existence normale dans le sang; mais Melsens a montré que sa présence était due à une circonstance fortuite (2). D'autres expérimentateurs, Dupré, Uller, etc., en ont constamment trouvé des traces dans tous les produits des trois règnes soumis par eux à l'analyse ; mais Lossen a montré que le cuivre provenait des lampes et des bains-marie. En répétant les expériences avec des appareils d'où le cuivre était soigneusement exclu, il n'a plus obtenu que des résultats négatifs.

Dans un travail récent et d'une grande importance, M. Dieulafait annonce l'existence du cuivre dans toutes les roches primordiales, ainsi que dans les dépôts sédimentaires, procédant directement de ces roches. Pas plus que MM. Forchammer et Malaguti, il n'a réussi à constater directement la présence du cuivre dans l'eau de mer; mais il a trouvé que les eaux mères des marais salants de la Méditerranée en contiennent en quantité suffisante pour qu'on puisse le reconnaître facilement dans un échantillon de 5 centimètres cubes.

Les boues marines sulfureuses, qui se déposent au fond des bassins naturels ou artificiels quand l'eau de mer est abandonnée à elle-même, renferment du cuivre. M. Dieulafait rapproche de ce fait la présence constante de ce métal dans les marnes noires qui accompagnent les gypses de tous les âges; il y voit un argument puissant en faveur de sa théorie de l'origine marine, et exclusivement sédimentaire des minerais de cuivre.

Enfin le fait de la dissémination du métal dans toute l'épaisseur de la formation primordiale entraîne cette conséquence, que toutes les eaux qui se minéralisent dans cette formation, doivent renfermer du cuivre.

Il s'ensuit que toutes les plantes qui se développent sur les roches primordiales et sur celles qui en dérivent directement, doivent contenir du cuivre en proportion sensible. Et, en effet, M. Dieulafait a trouvé que le cuivre existe dans toutes les plantes de la formation primordiale, ainsi que dans les terrains marneux et dolomitiques, en proportion assez considérable pour qu'on puisse le reconnaître avec certitude, même par la réaction de l'ammoniaque, en employant 1 gramme de cendres seulement.

Les plantes qui vivent sur les calcaires purs, formés en dehors de tout apport des roches primordiales, ne fournissent plus trace de cuivre dans les mêmes conditions. Pour le reconnaître avec certitude, il faut opérer sur 100 grammes de cendres.

MODES DE FORMATION

Cuivre réduit. — Les solutions des sels de cuivre se réduisent aisément, en

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. LXVII (3), p. 220.
(2) *Ibid.*, t. XXIII (3), p. 358.

donnant naissance à du cuivre cristallisé en cubes, en octaèdres, ou en modifications diverses de ces formes cristallines.

Clément, en abandonnant une solution de sulfate de cuivre dans une cuve de bois, a vu se former, sur les joints des douves, des mamelons de cuivre métallique, présentant de petites facettes brillantes. Le cuivre, ainsi déposé, avait la ténacité, la malléabilité et la densité du cuivre fondu (1).

Le phosphore possède la même propriété réductrice :

Un bâton de phosphore autour duquel on a tassé de l'oxyde de cuivre et qu'on abandonne sous l'eau pendant quelques semaines, se recouvre d'une gaine de cuivre métallique cristallisé. Le même phénomène se produit à la longue, par l'action d'une solution de sulfate de cuivre sur des fils de cuivre mis en contact avec du phosphore en morceaux.

L'acide phosphoreux et l'acide sulfureux réduisent à chaud les solutions d'acétate de cuivre, en précipitant le métal sous forme de fines écailles, qui, au microscope, présentent des facettes triangulaires à côtés égaux.

En saturant une solution de sulfate de cuivre avec l'acide sulfureux, puis, faisant bouillir jusqu'à ce que la teinte verte de la liqueur soit redevenue bleue, il se forme un dépôt notable de petites paillettes de cuivre métallique (2) (Péan de Saint-Gilles).

Enfin M. Riban, en chauffant le formiate de cuivre avec de l'eau, pendant soixante-douze heures, à 175 degrés, a obtenu du cuivre métallique cristallisé en prismes à quatre pans, terminés par des pyramides à quatre faces, simulant des cristaux du système quadratique. Le formiate de cuivre se décompose d'abord en oxydule et en un mélange gazeux d'acide carbonique et d'hydrogène, et c'est l'action réductrice de ce dernier qui ramène le protoxyde de cuivre à l'état métallique.

Cuivre pulvérulent. — On obtient le cuivre en poudre très divisée par différents procédés, dont nous allons indiquer quelques-uns.

1° Réduction de l'oxyde dans un courant d'hydrogène à très basse température. 2° On chauffe un mélange de 5 parties de chlorure cuivreux avec 6 parties de carbonate de soude et du sel ammoniac, puis on lave (Wœhler et Liebig). 3° On fait bouillir une solution neutre de sulfate de cuivre avec du zinc pur. 4° On additionne de glucose une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre, et on ajoute de la potasse jusqu'à formation d'un précipité permanent; le cuivre se précipite sous forme pulvérulente, et forme un miroir métallique sur les parois du vase (Stolba). 5° En traitant l'oxydule de cuivre par une solution froide et étendue d'acide azotique à 10 pour 100, il se dissout de l'oxyde cuivrique et il reste un cuivre inattaquable à froid par l'acide étendu (modification allotropique (?)).

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. XXVII (2), p. 440.
(2) *Ibid.*, t. XLII (3), p. 28.

PRÉPARATION DU CUIVRE PUR

Millon et Commaille font dissoudre le cuivre du commerce dans l'acide sulfurique étendu de son demi-volume d'eau. L'arsenic reste insoluble. Quand le dégagement d'acide sulfureux est terminé, on ajoute de l'eau bouillante, on laisse déposer le sulfure noir, on décante, puis on évapore à sec pour chasser l'excès d'acide. On reprend par l'eau et on fait cristalliser le sulfate, qui renferme encore du zinc et du fer. On en fait une solution acide, dans laquelle on introduit les électrodes en platine d'une pile, en réglant le courant de manière à obtenir le cuivre en lames flexibles. Le métal est parfaitement pur, si le dépôt s'est opéré en présence d'un grand excès de sel de cuivre.

D'après Erdmann et Marchand, il faut faire cristalliser plusieurs fois le sulfate de cuivre, d'abord dans l'acide azotique étendu, puis dans l'eau, et précipiter le métal par voie électrolytique. On le redissout dans l'acide azotique, et on décompose le nitrate en le calcinant dans un creuset de platine. L'oxyde est ensuite réduit dans un courant d'hydrogène.

Hampe prépare le cuivre pur par l'électrolyse du sulfate, préalablement précipité en partie par la potasse jusqu'à séparation d'un sel basique renfermant le bismuth.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Le cuivre possède une couleur rouge-jaunâtre clair. Réduit en feuilles minces, il paraît vert par transparence. Par réflexion, il donne la couleur complémentaire, le rouge, coloration qu'on rend manifeste par une série de réflexions successives à l'intérieur d'un vase de cuivre poli (Bénédict-Prévost).

Il possède une saveur sensible; frotté entre les doigts, il leur communique une odeur désagréable.

Sa dureté est faible, il est rayé par la calcite. Il est ductile et malléable. Sa ductilité à la filière est comprise entre celle du nickel et celle du zinc. Par sa malléabilité, il se place après l'or et l'argent, entre l'aluminium et l'étain.

C'est, après le fer, le métal le plus tenace. Un fil de 1 millimètre de section supporte un effort de $34^{kg},400$ avant de se rompre.

Sa chaleur spécifique entre zéro et 100 degrés est de 0,0949 (Regnault).

Son coefficient de dilatation linéaire de zéro à 100 degrés est :

Cuivre fondu	0,001879
Cuivre battu	0,001769

Son coefficient de dilatation cubique est égal à 0,0000515 (Dulong).

Sa conductibilité calorifique est de 898,2, celle de l'or étant 1000 (Despretz).

Sa conductibilité électrique est de 93,08 à 18 degrés, celle de l'argent étant égale à 100.

Il est faiblement diamagnétique. D'après Becquerel, le magnétisme spécifique du cuivre galvanoplastique est — 1,41 ; celui du cuivre fondu — 1,68.

Le spectre du cuivre, obtenu en faisant passer la décharge d'une bouteille de Leyde entre deux pôles de cuivre, donne les raies suivantes, évaluées en longueur d'onde : 638,0 — 578,1 — 570,0 (vive) — 529,2 — 521,7 (très vive), 515,3 (très vive), — 510,5 (vive), — 465,1 (vive).

L'étincelle dans les solutions salines donne surtout 521,7 (très vive), 510,5 (très vive).

Le chlorure dans le gaz donne de belles bandes bleues à double dégradation vers la gauche avec 550,6 (très vive), — 543,9 (vive), — 538,5 (très vive), — 526,0 (vive) (Thalen).

En chauffant, dans la flamme d'une lampe Bunsen, une perle d'oxyde de cuivre avec une substance contenant un chlorure, un bromure ou un iodure, la coloration de la flamme permet de reconnaître la présence du chlore, du brome ou de l'iode. Avec les chlorures, la flamme est bleue, bordée de pourpre ; elle est bleue bordée de vert avec les bromures, et verte avec les iodures.

La présence de quelques éléments étrangers modifie considérablement toutes les propriétés du cuivre. Voici les principaux résultats du travail de M. Hampe à ce sujet :

Une teneur de 0,45 pour 100 d'oxydule diminue la ténacité du cuivre sans en altérer la malléabilité. Une teneur de 2,25 pour 100 de Cu^2O abaisse notablement sa ductilité à froid.

Le soufre ne rend le cuivre cassant que lorsqu'il dépasse 0,5 pour 100.

La présence de 2 pour 100 d'arséniate de cuivre rend le métal dur et cassant à froid. Une proportion de 1 pour 100 d'arsenic rend le cuivre cassant à chaud, mais non à froid.

L'antimoine en petites quantités n'affecte pas la ductilité du cuivre.

L'influence du plomb ne devient sensible que lorsque sa proportion dépasse 0,3 pour 100 ; il rend alors le cuivre très cassant à chaud, et sujet à se déchirer par flexion.

Le bismuth, même à la faible proportion de 2 pour 100, rend déjà le cuivre cassant à chaud. Avec 0,5 pour 100, il devient cassant à froid. Avec 1 pour 100, il devient encore plus cassant à froid et friable au rouge. La présence simultanée de l'antimoine atténue beaucoup cette influence nuisible du bismuth.

La présence de l'étain dans la proportion de 0,1 à 1 pour 100 est sans influence sur la ductilité du cuivre. Les alliages plus riches en étain tendent à acquérir une structure cristalline, sans que toutefois leur malléabilité en paraisse notablement affectée.

D'après l'auteur, l'emploi du phosphore dans l'affinage du cuivre empêche la production des gaz et des soufflures. Le cuivre ainsi affiné présente une cassure fibreuse, et sa densité se trouve considérablement accrue (8,924 au lieu de 8,59 à 8,690). En outre, le cuivre au phosphore est plus tenace et plus ductile.

DENSITÉ, POROSITÉ DU CUIVRE

La densité du cuivre varie considérablement d'un échantillon à l'autre. On peut en juger d'après le tableau suivant :

Cuivre cristallisé naturel............	8,94	(Erdmann et Marchand).
— déposé par l'électrolyse.......	8,914	
— fondu......................	8,921	
— étiré non recuit.......	8,939 à 8,949	
— étiré et recuit..............	8,930	
— laminé, puis martelé.........	8,952	
— réduit par l'hydrogène..	8,367 à 8,416	(Playfair et Joule).

Le cuivre fondu à l'air absorbe des gaz qui restent emprisonnés dans sa masse, et lui donnent une structure celluleuse. Son poids spécifique se trouve ainsi considérablement diminué, mais on peut l'accroître par le martelage, le laminage ou l'étirage en fils. En le fondant sous une couche de sel marin, on l'empêche d'absorber les gaz ; il possède alors un poids spécifique de 8,921, qu'une compression de 150 000 kilogrammes sous la presse hydraulique n'accroît que dans des proportions insignifiantes (8,930, d'après Erdmann et Marchand).

D'après M. Riche, l'action de la chaleur diminue considérablement la densité du cuivre, quand on opère à l'abri de l'air ; par une série de trempes et de recuits alternatifs, elle se réduit de 0,140. Même après un laminage énergique, qui avait réduit l'épaisseur de la lame de 9 millimètres à $1^{mm},5$, la densité était descendue de 8,877 à 8,755.

Ce fait tient à ce que pendant le réchauffement au milieu du charbon, ou dans une caisse entourée de charbons, l'oxyde de cuivre que renferme toujours le métal, est réduit avec formation d'oxyde de carbone, qui reste emprisonné dans la masse. La porosité du cuivre soumis à ce traitement est si grande, qu'il devient perméable aux liquides ; plongé quelque temps dans l'eau ou la benzine, il en absorbe une quantité suffisante pour qu'on puisse constater une augmentation sensible de poids.

Coulé à haute température, il ne possède plus cette perméabilité, et sa densité devient supérieure au maximum indiqué par Erdmann et Marchand ; elle atteint alors 8,939.

La porosité du cuivre disparaît quand on le réchauffe à l'air. Dans ce cas, la chaleur augmente sa densité, et la trempe la diminue d'une quantité à peu près égale. La densité du cuivre chauffé à l'air et trempé diminue quand on le soumet à une action mécanique. La chaleur le ramène au volume primitif ; de sorte que la lame, après un amincissement considérable, se trouve avoir la même densité qu'avant le travail (Riche).

La pratique industrielle du travail du métal s'accorde de tous points avec cette théorie.

Le cuivre électrolytique, ou réduit, possède une porosité bien supérieure à celle du cuivre fondu. Ainsi, d'après M. Dumas, le cuivre réduit de l'oxyde par

l'hydrogène retient toujours une certaine proportion de gaz ($0^{gr},007$ pour 240 grammes de métal). Graham a trouvé que 1 volume de cuivre absorbe $0^{vol},6$ d'hydrogène ; le cuivre en fils n'en absorbe que $0^{vol},306$ (1). La perméabilité du cuivre déposé électriqnement est encore bien plus grande : d'après Lentz, il renferme 4,4 fois son volume de gaz, qui se dégagent quand on chauffe le métal dans le vide. Ces gaz se composent de $3^{vol},40$ d'hydrogène, 0,37 d'oxyde de carbone, 0,49 d'acide carbonique, et 0,14 de vapeur d'eau.

FUSIBILITÉ DU CUIVRE, SOUFFLURES

Il y a peu d'accord entre les nombres trouvés par les divers expérimentateurs pour le point de fusion du cuivre. D'après Guyton de Morveau, il fond à 1207 degrés; à 1398, d'après Daniell ; à 1330, d'après Riemsdyk ; à 1150, d'après Debray. Toujours est-il que sa fusibilité est comprise entre celle de l'argent et celle de l'or.

On a remarqué depuis longtemps que le cuivre fondu absorbe des gaz qu'il dégage au moment de sa solidification. La première observation remonte à Lucas (2). Il a vu que du cuivre fondu, exposé à un courant d'air, produisait, en tombant dans l'eau, de violentes détonations, qu'il attribua au dégagement brusque de l'oxygène dissous dans le cuivre. Cette expérience fut contestée par Chaudet, qui nia que le cuivre et l'oxygène pussent rester en présence à cette température sans se combiner. Il fit voir qu'il suffit de quelques centièmes de cuivre alliés à l'argent, pour empêcher ce dernier d'absorber de l'oxygène et faire disparaître le rochage.

Scheerer et Marchand ont repris la question, et montré que si le gaz absorbé n'est pas de l'oxygène, on ne saurait révoquer en doute le fait de la dissolution de gaz dans le cuivre en fusion. Un culot de métal fondu, scié en deux, laisse voir une foule de petites cavités provenant évidemment de gaz emprisonnés au moment de la solidification. Ces savants ont constaté qu'en fondant le cuivre sous une couche d'un sel parfaitement liquéfiable, tel que le sel marin, on n'observe plus traces de vésicules dans le culot ; tandis qu'en employant des flux incomplètement fusibles, tels que le spath fluor, le cuivre était encore rempli de soufflures.

Russell et Matthiessen ont nié cette absorption des gaz par le cuivre fondu. D'après eux, il n'y aurait aucune analogie entre ce phénomène et le rochage de l'argent. Les soufflures proviendraient uniquement de la réduction de l'oxyde par le charbon (3).

Pour trancher cette question d'une façon décisive, M. Caron a fait fondre du cuivre dans des nacelles de porcelaine vernie, au milieu d'un courant d'hydrogène. Dès que le métal commence à entrer en fusion, il se forme des bulles, qui crèvent à la surface ; c'est de la vapeur d'eau provenant de la réduction de

(1) *Annales de chimie et physique* (4), t. XII, p. 508.
(2) *Journal für prakt. Chemie*, t. CVIII, p. 436
(3) *Annalen der Phys.*, t. CV, p. 37.

la petite quantité d'oxydule que contient toujours le cuivre. En laissant refroidir, on voit la surface s'agiter, bouillonner, et le gaz qui s'échappe, projeter de fines gouttelettes de cuivre en tous sens. Finalement, le métal semble gonfler, et la solidification se termine par un ou plusieurs soulèvements de la surface. La cassure du lingot offre une foule de cavités intérieures, dans lesquelles l'hydrogène est resté emprisonné. La densité n'est plus que de 7,2 au lieu de 8,8 qu'il avait avant l'opération. Le cuivre en fusion absorbe donc de l'hydrogène, qui n'est expulsé qu'imparfaitement au moment de la solidification du métal. En remplaçant l'hydrogène par l'oxyde de carbone, on observe les mêmes effets. D'après M. Caron, en se servant de nacelles poreuses de chaux, de magnésie ou de porcelaine dégourdie, il ne se forme plus de soufflures. Ce fait curieux est encore inexpliqué.

Ces expériences viennent d'être confirmées par M. Hampe; il a constaté que le gaz sulfureux est absorbé comme l'hydrogène et l'oxyde de carbone; mais le cuivre en retient 0,0537 pour 100 après sa solidification. L'acide carbonique n'est pas absorbé, mais il a la propriété de chasser l'hydrogène qui rend d'ordinaire le cuivre spongieux; le métal soumis à ce traitement devient beaucoup plus compact (1).

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Le cuivre réduit au-dessous de la chaleur rouge s'oxyde rapidement à l'air; il passe en quelques jours à l'état d'oxydule. Celui qui a été réduit au rouge, conserve indéfiniment l'état métallique à l'air sec. Le cuivre compact ne s'oxyde qu'à l'air humide, en donnant naissance à un hydrocarbonate connu sous le nom de vert-de-gris. M. Becquerel a vu trois médailles antiques, entièrement transformées en oxydule de cuivre cristallisé en octaèdres et en cubo-octaèdres d'un très grand éclat, recouverts d'une croûte de carbonate de cuivre ; d'autres médailles portaient un enduit de petits cristaux de carbonate bleu et vert.

Le cuivre conserve l'état métallique sous l'eau de chaux et dans une solution de carbonate de soude; mais il noircit dans une solution d'alcali caustique au 1/300e.

Calvert et Johnson ont étudié l'action de l'eau de mer sur les feuilles de cuivre. Après un mois de séjour dans 100 litres de cette eau, la perte subie par 1 mètre carré s'élevait à 12^{gr},86. Des plaques de 0^{m},40, plongées dans la mer pendant le même temps, ont subi une corrosion beaucoup plus énergique par suite du frottement de l'eau sur la plaque. Au bout d'un mois, le poids du métal attaqué était de 29^{gr},72.

M. Carnelly a étudié l'action des diverses solutions salines sur le métal. L'action des sels ammoniacaux est beaucoup plus marquée que celle des autres sels. Parmi les sels alcalins, ce sont les chlorures qui sont les plus actifs ; puis viennent les carbonates, les sulfates et les azotates.

En recouvrant le cuivre d'une couche de sulfure par immersion dans le sul-

(1) *Chemisches Centralblatt*, t. V, p. 104.

fure d'ammoniaque, on le rend moins facilement attaquable par les solutions salines ; mais en présence de l'eau aérée, l'action est plus énergique que sur le cuivre lui-même, à cause de l'oxydabilité du sulfure (1).

Chauffé au rouge-blanc, le cuivre brûle avec une flamme verte. Longtemps calciné à l'air, il se ternit en prenant une teinte jaune, puis violacée ; il finit par se couvrir d'une croûte noirâtre, qu'on en détache facilement par un brusque refroidissement. L'extérieur de cet enduit se compose d'oxyde cuivrique, tandis que la partie interne est formée d'oxydule (Anthon).

Le cuivre décompose faiblement l'eau au rouge-blanc, en se recouvrant d'une pellicule d'oxyde. Mais il est permis de supposer qu'à cette température l'eau est dissociée, et que c'est l'oxygène mis en liberté qui se fixe sur le métal (Regnault).

Le cuivre se dissout lentement à chaud dans l'acide chlorhydrique, avec dégagement d'hydrogène et formation de chlorure cuivreux.

D'après Weltzien, la même réaction a lieu à froid avec le cuivre très divisé.

L'acide iodhydrique concentré l'attaque avec une vive effervescence due à la formation d'hydrogène, qui brûle avec une flamme colorée en vert-émeraude.

L'action de l'acide sulfurique est assez complexe :

On observe un dégagement d'acide sulfureux, et un dépôt d'une poudre noire insoluble, que Berzelius considérait comme un sous-sulfate de cuivre, et que Maumené, d'après des analyses imparfaites, a pris pour un mélange de divers oxysulfures de cuivre.

Cette question a été reprise récemment par M. Spencer Pickering. D'après lui, il faut distinguer deux réactions primaires. L'une consiste dans la formation de sulfate de cuivre, d'acide sulfureux et d'eau, conformément à l'équation :

$$Cu + 2\,SO^3HO = CuO,SO^3 + SO^2 + 2\,HO.$$

Elle se divise en deux phases :

$$Cu + SO^3,HO = CuO,SO^3 + H,$$
$$H + SO^3,HO = SO^2 + 2\,HO.$$

L'autre réaction primaire est exprimée par l'équation :

$$5\,Cu + 4\,SO^3HO = Cu^2S + 3\,CuOSO^3 + 4\,HO,$$

qui n'exige pas la formation d'hydrogène naissant.

L'acide sulfurique attaque le cuivre à partir de 19 degrés. Le dégagement gazeux ne commence que vers 130 degrés. Le précipité noir qui se forme dès le début de l'attaque est exclusivement formé de sous-sulfure Cu^2S. La quantité de cuivre dissoute dans des temps égaux croît rapidement avec la température,

(1) Shaw and Carnelly, *Journal. Chem. Soc.*, t. I, p. 422.

en même temps que la formation de sulfate tend à dépasser celle du sulfure. Aux basses températures, au contraire, c'est le sulfure qui prédomine.

A des températures comprises entre 170 et 220 degrés, le cuivre est rapidement dissous sans qu'il se forme de sous-sulfure. Le résidu insoluble est un mélange de protosulfure et de soufre libre, provenant de l'action de l'acide sulfurique sur le sous-sulfure :

$$Cu^2S + SO^3HO = CuS + CuO,SO^3 = H,$$
$$CuS + SO^3HO = CuO,SO^3 + S + H.$$

Cette dernière équation rend compte de la formation du sublimé de soufre, qu'on observe d'ordinaire sur le col des ballons où on opère l'attaque du cuivre par l'acide sulfurique.

L'acide azotique, au maximum de concentration, donne lieu aux mêmes phénomènes de passivité que le fer ; mais l'acide étendu attaque le cuivre avec violence, en donnant naissance à du bioxyde d'azote, qui est toujours mêlé à des quantités variables de protoxyde d'azote (10 à 15 pour 100) :

$$3\,Cu + 4\,AzO^5HO = 3\,AzO^5CuO + 4\,HO + AzO^2.$$

L'eau régale le dissout rapidement avec formation de chlorure cuivrique.

Le cuivre en tournure ou en limaille, projeté dans un flacon de chlore, s'y enflamme à la température ordinaire.

Chauffé quelques heures dans le gaz ammoniac, il devient cassant et subit une légère augmentation de poids (1/300e d'après Thénard ; 1/500e d'après Savart). Il est probable qu'il se forme un azoture que la chaleur décompose ensuite.

La tournure de cuivre, au contact de l'ammoniaque, donne une dissolution bleue, avec formation d'azotite d'ammoniaque (Schœnbein).

C'est le réactif de Schweitzer, qui possède, comme on sait, la propriété de dissoudre la cellulose.

Pour le préparer, on introduit dans un flacon de 12 à 15 litres, 15 à 20 grammes de cuivre réduit et 60 à 80 grammes d'ammoniaque concentrée. On bouche le flacon, et on agite vivement. En quelques minutes, le flacon s'emplit d'épaisses fumées d'azotite d'ammoniaque. On laisse rentrer à plusieurs reprises l'air dans le flacon, puis on sépare, par décantation, la liqueur bleue du résidu vert-olive, composé d'un mélange des deux oxydes et de cuivre non attaqué. La présence d'un sel ammoniacal active singulièrement la réaction (Péligot).

Le rapport entre la quantité d'oxyde et celle de l'acide azoteux formées dans cette réaction, est constant (Berthelot et Péan de Saint-Gilles). La proportion d'oxygène qui se fixe sur le cuivre, est précisément double de celle qui se fixe sur l'ammoniaque, conformément aux équations :

$$O^6 + AzH^3 = AzO^3 + 3\,HO,$$
$$O^{12} + 12\,Cu = 12\,CuO.$$

CUIVRE ALLOTROPIQUE

Dans ces derniers temps, M. Schutzenberger a annoncé l'existence d'une modification allotropique du cuivre. D'après lui, on l'obtient par l'électrolyse d'une dissolution à 10 pour 100 d'acétate de cuivre, préalablement bouillie pendant quelques minutes. Le dépôt de cuivre allotropique se fait sur le côté de la lame de platine qui fait face à l'électrode positive, tandis que la face opposée se recouvre d'une couche beaucoup moins épaisse de cuivre ordinaire.

Le cuivre allotropique se présente sous la forme de plaques à éclat métallique. Sa couleur se rapproche de celle du bronze. Il est cassant, et se laisse réduire en poudre impalpable. Il est toujours mêlé à quelques centièmes d'oxyde. Sa densité est égale à 8 environ.

La surface des plaques s'oxyde rapidement à l'air en prenant une teinte indigo foncé. Dans l'eau aérée chaude, et dans une solution froide d'acétate basique, l'oxydation est instantanée. A l'état pulvérulent, il se transforme rapidement à l'air en oxyde cuivrique.

L'acide azotique, étendu de dix fois son poids d'eau, l'attaque à froid avec dégagement de protoxyde d'azote. D'après M. Schutzenberger, on ne peut attribuer cette réaction à la présence d'un hydrure de cuivre ou d'hydrogène occlus, car, dans le vide ou dans l'acide carbonique, il ne se dégage pas d'hydrogène.

Chauffé à 100 ou à 150 degrés, le cuivre allotropique se convertit rapidement en cuivre ordinaire, sans perte de poids.

L'existence de cette modification du cuivre a été contestée par M. Widemann.

ÉQUIVALENT DU CUIVRE

L'équivalent du cuivre a été déterminé par la perte de poids qu'éprouve l'oxyde cuivrique en se réduisant en métal sous l'action de l'hydrogène.

Voici les résultats obtenus par les divers observateurs :

31,65	Berzelius.
31,72	Erdmann et Marchand.
31,56	Millon et Commaille.
31,6642	Hampe.

Ce dernier nombre est la moyenne d'une série de déterminations effectuées par deux méthodes; la première : réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène a donné 31,6696; la seconde : électrolyse d'une dissolution de sulfate de cuivre anhydre pur, a donné 31,6588.

M. Dumas a proposé le nombre 31,75 (1); c'est l'équivalent généralement adopté.

(1) *Annales de chimie et de physique* (3), t. LV.

CHAPITRE II

ALLIAGES DU CUIVRE

CUIVRE ET ALUMINIUM

Calvert et Johnson, en fondant pendant une heure à une haute température, un mélange de 20 équivalents de cuivre, 8 de chlorure d'aluminium et 10 de chaux, ont obtenu une masse fondue, recouverte de chlorure de cuivre. Au milieu se trouvaient de petits globules contenant 91,53 de cuivre et 8,47 d'aluminium. Cette composition correspond à la formule CuA^5l. En fondant un mélange de cuivre et d'aluminium dans les proportions ci-dessus, mais en se passant de chaux, ils ont obtenu un alliage contenant 12,82 pour 100 d'aluminium, correspondant à Cu^3Al.

M. Debray a constaté que l'aluminium s'allie au cuivre avec un vif dégagement de chaleur et de lumière. Un alliage de 10 parties d'aluminium et de 90 parties de cuivre possède une dureté supérieure à celle du bronze ordinaire, et se travaille à chaud avec plus de facilité que le meilleur fer doux. Il est assez inaltérable vis-à-vis du sulfhydrate d'ammoniaque. Il possède une couleur jaune.

En faisant varier la proportion d'aluminium, on produit généralement des alliages plus durs à mesure qu'elle augmente. L'alliage à 80 pour 100 est blanc, cassant, et ressemble au métal des miroirs des télescopes. L'alliage à 85 pour 100 est encore cassant, mais il est déjà un peu jaune. Enfin le bronze d'aluminium, à 95 pour 100 de cuivre et 5 d'aluminium, possède l'éclat et la couleur de l'or.

D'après M. Debray, il est probable que le cuivre perd sa couleur quand sa proportion est inférieure à 82 pour 100, proportion qui correspond à l'alliage Cu^2Al.

CUIVRE ET ANTIMOINE

En fondant un mélange de cuivre et d'antimoine, on obtient des alliages d'une couleur violette d'autant plus foncée, que leur composition se rapproche davantage de la formule Cu^4Sb.

Tous ces alliages, réduits en poudre et chauffés dans un courant d'hydrogène, ou en présence du charbon, perdent de l'antimoine. L'acide azotique les attaque en dissolvant le cuivre et oxydant l'antimoine. On a décrit les alliages $CuSb^2$ Cu^2Sb^2,Cu^3Sb^2,Cu^4Sb^2 (Christofle, Calvert et Johnson).

D'après Karstern, il suffit de 0,15 d'antimoine pour rendre le cuivre cassant à froid et surtout à chaud. Cette assertion est contredite par Hampe (voyez plus haut).

CUIVRE ET BISMUTH

La combinaison des deux métaux s'opère à une température inférieure au point de fusion du cuivre.

L'alliage contenant 1 de cuivre et 2 de bismuth, se dilate longtemps après sa solidification. Celui qui renferme 1 de cuivre et 4 de bismuth, se couvre par refroidissement d'excroissances et de mamelons; il est très lamelleux : sa densité est 9,364; il est d'une couleur rougeâtre.

D'après Karsten, une petite quantité de bismuth rend le cuivre cassant à chaud; quand elle atteint 0,6 pour 100, il devient impossible de le forger.

CUIVRE ET CADMIUM

L'alliage qu'on obtient par fusion directe est d'un jaune clair, et sa composition correspond à la formule CuCd.

Il suffit de petites quantités de cadmium pour rendre le cuivre très cassant (Stromeyer).

CUIVRE ET ÉTAIN

La fabrication du bronze sera traitée au chapitre de la *Métallurgie*. Nous n'étudierons ici que ses propriétés, en résumant un important mémoire publié par M. Riche.

Les alliages de cuivre et d'étain préparés en proportions atomiques, éprouvent une liquation sensible, sauf ceux dont la composition correspond aux formules $SnCu^3$ et $SnCu^4$.

Cette liquation, faible à partir de l'alliage $SnCu^3$, augmente dans les alliages qui s'en éloignent par leur composition; elle est plus considérable dans les alliages très riches en étain.

L'alliage $SnCu^3$ est caractérisé par des propriétés spéciales. Il est bleuâtre; on peut le pulvériser dans un mortier. Il n'éprouve pas de liquation sensible. C'est, de tous les alliages de cuivre et d'étain, celui dans lequel la contraction est à son maximum. Sa densité atteint 8,96. Sa fusibilité est comprise entre celle de l'argent et celle de l'antimoine.

Les bronzes riches en étain (18 à 22 pour 100) augmentent de densité par la trempe, et le recuit diminue la densité du bronze trempé, mais dans une proportion moindre. Il en résulte que la densité du métal s'accroît considérablement par l'action alternative de la trempe ou du recuit et celle du balancier. Ce phénomène est l'inverse de celui qu'on observe avec l'acier, et confirme les expériences de Darcet, qui avait établi que la trempe adoucit les bronzes riches en étain.

On sait qu'à la suite des recherches publiées par ce savant, on avait essayé en France de fabriquer les tamtams et les cymbales avec un alliage composé de :

Cuivre........................	80,5
Étain.........................	19,5

Mais l'adoucissement par la trempe n'est pas suffisant pour que le travail à froid de ce bronze soit praticable industriellement.

M. Riche a reconnu que ce métal, très dur à froid, pulvérisable au rouge-cerise, se forge et se lamine au rouge sombre, aussi facilement que le fer et le bronze d'aluminium. La découverte de ce fait l'a conduit à réaliser, en commun avec M. Champion, la fabrication industrielle des tamtams par la méthode suivie en Chine.

La trempe ne produit qu'un adoucissement insensible sur les bronzes moins riches en étain (12 à 6 pour 100). Le seul effet utile de la trempe est d'en atténuer l'oxydation, et surtout d'en détacher les écailles d'oxyde qui se forment pendant le réchauffage.

Le bronze des canons ne se liquate pas autant qu'on l'admet généralement. C'est vers la culasse que se trouvent les parties les plus riches en étain et en zinc. La partie du canon qui est dans l'axe de la pièce, et qui disparaît par le forage, ne présente pas d'homogénéité. Contrairement à l'opinion admise, les parties centrales sont moins riches en étain que la périphérie. La masselotte n'a pas non plus pour effet d'augmenter la densité de la pièce.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

L'acide nitrique, d'une densité de 1,25, attaque le bronze plus faiblement que le cuivre. L'acide chlorhydrique, d'une densité de 1,1, agit plus énergiquement sur le bronze pauvre en cuivre que sur l'étain pur. L'action de l'acide sulfurique concentré sur l'alliage, est moins vive que sur chacun des métaux constituants.

PRINCIPAUX ALLIAGES

Nous donnons, dans le tableau suivant, la composition centésimale des principaux bronzes employés dans l'industrie.

ALLIAGES DIVERS.	CUIVRE.	ÉTAIN.	DIVERS.
Canons français	90,10	9,90	»
Bronze statuaire des frères Keller	91,40	1,70	Zinc....... 5,53 Plomb...... 1,37
Métal des cloches	78,00	22,00	»
Miroirs des télescopes	66,00	33,00	Traces d'arsenic.
Tamtams et cymbales	80,00	20,00	»
Médailles	94 à 96	4 à 6	Zinc....... 1/2
Monnaies de billon (1864)	95,00	4,00	Id. 1
Rouleaux d'impression	80,00	16,00	Plomb..... 2 Antimoine.. 2

BRONZE PHOSPHORÉ

MM. Ruolz et de Fontenay, après avoir constaté que de petites quantités de phosphore facilitaient la fusion des métaux et des alliages, ont songé tout d'abord à se servir du cuivre comme véhicule du phosphore, ce métal entrant dans la composition de presque tous les alliages industriels.

Comme agent de phosphuration, ils emploient la *pâte à phosphore* (phosphate acide sirupeux, mélangé avec 1 cinquième de son poids de charbon, et chauffé jusqu'au rouge sombre), qu'ils chargent dans des creusets de plombagine, avec des tournures de cuivre et du charbon de bois. On chauffe graduellement jusqu'à la température de la fusion pâteuse du cuivre, pendant seize heures. Après refroidissement, on trouve le phosphure de cuivre disséminé au milieu de la masse charbonneuse.

On refond cette grenaille en creusets ouverts, à la température du rouge-cerise, et on la coule en lingots. Le phosphure de cuivre ainsi obtenu contient en moyenne 9 pour 100 de phosphore. Il est cassant, sa couleur est gris d'acier, et il est susceptible de prendre un beau poli. Sa densité est 7,764.

Le phosphore, ayant une affinité très grande pour les métaux, rend l'alliage beaucoup plus fusible et plus homogène. Son emploi permet en outre de substituer le zinc pour une forte proportion à l'étain, dans les alliages qui doivent présenter une grande ténacité, ou une dureté considérable (bronzes pour tiges de pistons, bielles, coussinets d'essieux, tiroirs de distribution des locomotives, etc.).

Le bronze phosphoré est plus sonore et susceptible d'un plus beau poli que le bronze ordinaire. Il y a donc avantage à s'en servir pour les cloches et les miroirs de télescopes.

La quantité de phosphore qu'on introduit d'ordinaire dans les alliages, varie de 1 à 3 millièmes. On en règle le dosage de façon à obtenir le degré voulu de fusibilité, de dureté et d'homogénéité.

CUIVRE ET FER

Ces deux métaux s'allient en toutes proportions, mais la combinaison ne s'accomplit qu'avec difficulté. Tant que la proportion du fer est inférieure à celle du cuivre, la couleur rouge va en augmentant d'intensité ; au delà, elle pâlit, et devient grise quand le fer est en grand excès. L'alliage contenant deux parties de cuivre et une partie de fer est très tenace. Une plus grande quantité de fer en augmente la dureté, mais aux dépens de la ténacité ; la cassure devient alors lamelleuse. D'après M. Riche, l'introduction de minimes quantités de fer dans le cuivre (2 à 4 pour 100) lui enlève sa grande mollesse et sa porosité, accroît considérablement sa ténacité et sa dureté, sans lui enlever sa malléabilité.

CUIVRE ET MANGANÈSE

En chauffant à haute température, dans un creuset de graphite, un mélange de 2 parties de battitures de cuivre avec 1 partie de bioxyde de manganèse et 1 partie de charbon, M. Allen obtient un métal blanc en petits grains ; par une seconde fusion au feu de forge, il obtient un alliage en lingots, contenant 25 pour 100 de manganèse. En y ajoutant du zinc, il a réussi à former un alliage se laminant bien à froid et à chaud (1).

M. Valenciennes a préparé une série d'alliages de cuivre et de manganèse. Les alliages de 12 à 15 pour 100 sont gris, très durs et cassants. Les titres inférieurs (3, 5, 8 pour 100 de manganèse) sont ductiles et malléables. Ils se laissent réduire en feuilles aussi minces que le laiton.

Ces propriétés remarquables ont fait penser à substituer le manganèse au nickel, dans la préparation du maillechort. Malheureusement certaines difficultés pratiques se sont opposées jusqu'ici à la réalisation de cette idée.

CUIVRE ET NICKEL

Ces alliages sont malléables. Ils sont d'autant plus blancs, qu'ils sont plus riches en nickel. L'alliage à 1 dixième de nickel est d'un rouge pâle ; à 2 dixièmes, il est d'un blanc rougeâtre ; à 3 dixièmes, tout à fait blanc ; à 4 dixièmes, il est d'un blanc d'argent.

On fabrique industriellement un alliage à 50 ou 60 pour 100 de nickel, qui sert de matière première à la préparation de tous les autres.

L'alliage employé pour la fabrication des monnaies de billon, en Suisse, en Allemagne et aux États-Unis, renferme 25 pour 100 de nickel et 75 pour 100 de cuivre.

(1) *Chemical News*, t. XXII, p. 194.

Tous ces alliages absorbent, en fondant, des quantités de gaz d'autant plus grandes que le nickel est en proportion plus forte. Ce fait explique les difficultés qu'on rencontre dans la frappe des monnaies. M. Kuntzel, en granulant un alliage de nickel dans l'eau, a obtenu de petites sphères creuses, à parois si minces, qu'elles flottaient sur l'eau (1).

L'alliage connu sous le nom de *maillechort, packfong, argentan,* renferme du cuivre, du nickel et du zinc. On le prépare, en fondant un mélange de cuivre et de nickel en présence d'un peu de verre pilé, puis on y ajoute le zinc au moment de la coulée.

En Angleterre, on commence par fondre le zinc avec la moitié de son poids de cuivre; on coule l'alliage en plaques minces, que l'on concasse et qu'on refond avec le restant du cuivre et du nickel.

Cet alliage possède la blancheur et l'éclat de l'argent. Il jaunit un peu à la longue. Il est attaqué par le vinaigre au contact de l'air. Il se lamine très facilement à froid. Après chaque passage, il faut réchauffer la plaque et la décaper dans les acides. Les alliages contenant plus de 25 pour 100 de nickel se laminent mal.

La présence du fer, dans la proportion de 2,5 pour 100, augmente beaucoup la blancheur du maillechort, mais elle le rend dur et cassant.

Une grande proportion de zinc (50 pour 100) rend le maillechort dur et résistant. En y ajoutant de l'étain et du tungstène, on obtient un bronze inaltérable (Sédillot).

M. Pirsch a fait breveter, il y a quelques années, sous le nom de silvérine, un alliage contenant du cuivre et du nickel, avec 1 à 2 pour 100 de cobalt (2).

Voici un tableau d'analyses d'un certain nombre d'échantillons de maillechort de diverses provenances (3):

	CUIVRE.	ZINC.	NICKEL.	FER.
Packfung chinois............	40,4	25,4	31,6	2,6
Maillechort parisien (avec traces d'arsenic)............	66,0	13,6	19,3	traces
Maillechort allemand.........	54,0	28,0	18,0	id.
Alfénide..........	59,0	30,0	10,0	id.
Maillechort de Sheffield pour vaisselle..	63,34	17,01	19,13	id.
Id.	62,40	22,15	15,05	id.
Id.	62,63	26,05	10,85	id.
Id. très élastique..........	57,4	25,0	13,0	3,0

(1) Rapport de M. Hoffmann sur l'Exposition de Vienne, et *Moniteur scientifique* (1878), p. 474.

(2) Voy. Badoureau, *Mémoire sur la métallurgie du nickel* in *Annales des mines* (1877).

(3) Gmelin-Kraut's, *Handbuch der Chemie.*

CUIVRE ET POTASSIUM

Sérullas, en chauffant le cuivre avec la crème de tartre, n'a pu constater la formation d'un alliage de cuivre et de potassium. D'après Karsten, le cuivre ainsi traité renferme 0,13 pour 100 de métal alcalin, qui le rend un peu moins ductile à chaud.

CUIVRE ET ZINC

Cet alliage, bien connu sous le nom de *laiton*, se prépare par la fusion directe des deux métaux, ou d'un mélange de cuivre en grenailles, d'oxyde de zinc et de charbon. Le cuivre chauffé au rouge en présence de vapeurs de zinc, se convertit superficiellement en laiton sans changer de forme.

Par un refroidissement lent, on peut faire cristalliser tous les alliages renfermant depuis 99,14 jusqu'à 29,07 de cuivre (1). On opère comme pour obtenir les cristaux de bismuth. Le métal décanté a la même composition que les cristaux. Ceux-ci ont la forme d'octaèdres un peu allongés, à arêtes arrondies, appartenant au système régulier. Les plus belles cristallisations s'obtiennent avec des laitons renfermant de 80 à 45 pour 100 de cuivre.

Les alliages renfermant de 43 à 58 pour 100 de cuivre, ont une grande tendance à prendre une structure fibreuse ; elle disparaît dans les alliages plus riches ou plus pauvres.

L'alliage à 60 pour 100 de cuivre et 40 pour 100 de zinc, est à la limite supérieure, et c'est précisément l'alliage le plus riche en zinc qui puisse encore être laminé. On le connaît dans l'industrie sous le nom de laiton malléable, ou de métal de Muntz ; il sert au doublage des navires.

La couleur du laiton passe du rouge au blanc, en passant par le jaune, à mesure que l'on augmente la porportion de zinc. Le laiton contenant 75 à 80 pour 100 de cuivre est d'un jaune pur.

La dureté du laiton dépasse celle de chacun des métaux qui entrent dans sa constitution : elle augmente avec la proportion du zinc, et, dès que celui-ci dépasse 50 pour 100, le laiton devient cassant (2). L'alliage Zn^3Cu^2 et l'alliage Zn^2Cu sont d'une extrême fragilité (Calvert et Johnson).

La contraction des deux métaux dans ces alliages est considérable ; elle est à son maximum dans le voisinage de l'alliage Zn^3Cu^2.

La trempe augmente la densité du cuivre jaune recuit. D'autre part, le recuit diminue sa densité; mais comme elle s'accroît par le laminage, il en résulte que même après une longue série d'opérations, la variation subie est peu sensible (Riche).

La fusibilité du laiton augmente avec la proportion de zinc. L'alliage à

(1) Storer, *Memoirs of the American Academy*, new series, t. VIII, p. 22.
(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLIII, p. 415.

50 pour 100 de zinc fond à 912 degrés; celui qui n'en contient que 25 pour 100, fond à 921 (Daniell).

Calvert et Johnson ont trouvé qu'un alliage répondant à la formule 4 Cu 3 Zn, et contenant par suite près de 50 pour 100 de zinc, était à peine attaqué par l'acide chlorhydrique concentré. Après deux heures de contact, il ne s'en était dissous que 0,2 pour 100. Avec l'acide sulfurique à 1,60, l'action a été nulle. Enfin l'acide nitrique d'une densité de 1,100 n'en a dissous que 0,03 pour 100.

L'alliage correspondant à la formule ZnCu est beaucoup plus facilement attaquable par l'acide azotique (densité, 1,14), qui dissout équivalents égaux des deux métaux. De petites différences dans la composition de l'alliage modifient considérablement sa résistance aux acides. En général, plus un laiton est riche en zinc, plus il est facilement attaqué par les acides. La même remarque est applicable à l'action de l'acide chlorhydrique. L'alliage ZnCu, et tous ceux qui contiennent plus de 50 pour 100 de zinc, sont attaqués par l'acide concentré, qui, à la longue, finit par dissoudre la totalité du zinc. L'acide étendu (densité, 1,05) n'agit pas sur l'alliage ZnCu, non plus que sur les laitons plus riches en cuivre (1).

D'après Karsten, les alliages contenant plus de 50 pour 100 de zinc précipitent les sels de cuivre en se transformant en cuivre pur.

Le laiton lavé avec de l'ammoniaque caustique devient blanc, parce que le cuivre est oxydé et dissous avant le zinc. Si on le lave avec de l'acide chlorhydrique, c'est le zinc qui est dissous le premier, et sa surface devient rouge (Berzelius).

Le tableau suivant, dû à Mallet, résume les propriétés principales des divers alliages de cuivre et de zinc :

(1) *Journal of the chemical Society* (2), t. IV, p. 435.

ÉQUIVALENTS.		CUIVRE EN CENTIÈMES.	POIDS SPÉCIFIQUE.	COULEUR.	CASSURE.	COHÉSION.	DUCTILITÉ.	DURETÉ.	FUSIBILITÉ.
CUIVRE.	ZINC.								
1	0	100	8,667	rouge.	....	24,6	8	22	15
10	1	90,72	8,605	rouge jaunâtre.	à grains grossiers.	12,1	6	21	14
9	1	89,80	8,607	id.	grains fins.	11,5	4	20	13
8	1	88,60	8,633	id.	id.	12,8	2	19	12
7	1	87,30	8,587	id.	id.	13,2	9	18	11
6	1	85,40	8,591	jaune rouge.	fibreuse.	14,1	5	17	10
5	1	83,02	8,415	id.	id.	13,7	11	16	9
4	1	79,65	8,448	id.	id.	14,7	7	15	8
3	1	74,58	8,397	jaune tendre.	id.	13,1	10	14	7
2	1	66,18	8,299	jaune vif.	id.	12,5	3	13	6
1	1	49,47	3,230	id.	à grains grossiers.	9,2	12	12	6
1	2	32,85	8,283	jaune foncé.	id.	19,3	1	10	6
8	17	31,52	7,721	id.	conchoïdale.	2,1	très cassant.	5	5
8	18	30,30	7,836	blanc d'argent.	conchoïdale et vitreuse.	2,2	id.	6	5
8	19	29,17	8,019	id.	conchoïdale.	0,7	id.	7	5
8	20	28,12	7,603	gris clair.	vitreuse.	3,2	cassant.	3	5
8	21	27,10	8,058	gris cendré.	conchoïdale.	0,9	id.	9	5
8	22	26,24	7,882	gris clair.	id.	0,8	très cassant.	8	5
8	23	25,39	7,443	id.	à grains fins.	5,9	peu ductile.	1	5
1	3	24,50	7,449	gris cendré.	id.	3,1	très cassant.	2	4
1	4	19,65	7,371	id.	id.	1,9	cassant.	4	3
1	5	16,36	6,605	id.	id.	1,8	id.	11	2
0	1	0	6,895	gris foncé.	id.	15,2	id.	23	1

Les nombres placés dans la colonne de la *cohésion*, indiquent le poids, en tonnes, nécessaire pour amener la rupture d'une barre d'un pouce carré de section. La ductilité est déterminée à 15 degrés.

Le maximum de dureté correspond à 1. Le composé $ZnCu^5$ est le métal de Bath; $ZnCu^4$ est le laiton allemand et hollandais; $ZnCu^3$ est le laiton laminé en feuilles; $ZnCu^2$ est le laiton anglais; ZnCu est un laiton allemand; Zn^3Cu est le laiton allemand pour l'horlogerie (1).

Toutefois, dans la pratique, il est rare que le laiton ne contienne pas de petites quantités de métaux étrangers.

L'alliage pur de cuivre et de zinc ne convient bien que pour le travail au marteau, mais il est trop dur pour se laisser tourner. Pour le rendre propre à cet usage, on y ajoute d'ordinaire un peu d'étain et de plomb : après cette addition, il devient aussi plus facile à limer, parce qu'il ne graisse pas la lime.

Le tableau suivant donnera une idée de la composition des principaux alliages employés dans l'industrie (2) :

(1) Gmelin-Kraut's, *Handbuch der Chemie*, t. III, p. 711.
(2) *Dictionnaire de chimie* de Wurtz.

ALLIAGES.	DESTINATION.	CUIVRE.	ZINC.	ÉTAIN.	DIVERS.
Laiton de Romilly	Travail au marteau	70,00	30,00	»	»
— Stolberg, première qualité	Ustensiles de ménage, chaudière	65,80	31,80	0,20	Plomb..... 2,20
— anglais	Travail au marteau	70,29	29,26	0,17	Id. 0,28
— de Jemmapes	Pour les tourneurs	64,60	33,70	0,20	Id. 1,50
— —	Pour la tréfilerie	64,20	35,00	0,40	Id. 0,40
— des doreurs	Bronzes dorés	63,70	33,55	2,50	Id. 0,25
— des horlogers	Roues de montres	60 à 66	37 à 31	1,3 à 1,4	Fer... 0,7 à 0,9
— des armuriers	Garnitures d'armes	80,00	17,00	3,00	Plomb..... 0,0
»	»	»	»	»	»
Chrysocale	Faux bijoux	90,40	8,00	»	Plomb..... 1,60
Id.	Id.	86 à 88	8 à 6	6,00	»
Similor ou or de Manheim	Id	80 à 88	20 à 12	»	»
Pinchbeck	Id.	83,33	16,67	»	»
Bracelet antique (Naumburg)	Id.	83,08	15,38	1,54	»
»	»	»	»	»	»
Tombac ou cuivre blanc	Instruments de physique	86 à 88	14 à 12	»	»
— jaune	Id.	88,88	5,56	5,56	»
— rouge	Id.	91,66	8,34	»	»
— plus rouge	Boutons, etc	97,00	2,00	»	Arsenic.... 1,00
Bronze des frères Keller	Trois statues de Versailles (moyenne)	91,40	5,53	1,70	Plomb..... 1,37
— zincifère	Coussinets de machines, etc	73,60	9,09	9,50	Plomb..... 7 Fer....... 0,42
»	»	»	»	»	»
Alliage de Fenton	Coussinets de machines, etc	5,50	80,00	14,50	»
— très dur	Locomotives	6,10	62,64	11,32	Plomb.... 19,94
— très dur, proposé par Calvert et Johnson	Id.	6,80	69,56	12,58	Id. 11,06
Métal de Muntz	Doublage de navires	66,00	34,00	»	»
Poudre à bronzer, jaune pâle	Pour peintres	82,33	16,69	»	»
(Bronze de couleur) jaune foncé	Id.	84 50	15,30	»	Fer....... 0,16
— jaune rouge	Id.	90,00	9,60	»	Id........ 0,07
— jaune orangé	Id.	98,93	0,73	»	Id....... 0,20
— cuivre	Id.	99,90	»	»	Id....... 0,08
— violette	Id.	98,22	0,50	traces	Id...... traces
— verte	Id.	84,32	15,02	»	Id....... 0,30
— blanche	Id.	»	2,30	96,46	Id....... 0,03

CHAPITRE III

COMBINAISONS DU CUIVRE AVEC LES MÉTALLOIDES

OXYDES DE CUIVRE

Le cuivre donne avec l'oxygène les six composés suivants :

Le quadrantoxyde de cuivre........	Cu^4O
L'oxydule de cuivre...............	Cu^2O
L'oxyde de cuivre.................	CuO
Le sesquioxyde de cuivre..........	Cu^2O^3
L'oxyde salin de cuivre...........	$Cu^5O^3 = 2\,Cu^2O,CuO$
Le bioxyde de cuivre..............	CuO^2

QUADRANTOXYDE DE CUIVRE (Cu^4O)

La découverte de ce composé remarquable, analogue au sous-oxyde d'argent, est due à Henri Rose.

Le protochlorure de cuivre, introduit encore humide dans une solution étendue de protochlorure d'étain dans la potasse, se transforme en un corps verdâtre, qui, en présence d'un excès de la solution stanneuse, se réduit à l'état de cuivre métallique. Les mêmes phénomènes se produisent, quand on remplace le chlorure cuivreux par le sulfate de cuivre.

Cette facilité de réduction, jointe à son extrême oxydabilité, rend difficile la préparation de ce nouvel oxyde. On ne doit employer que la quantité de protochlorure nécessaire pour enlever à l'oxyde de cuivre les trois quarts de son oxygène.

On prépare une solution de protochlorure d'étain dans la potasse, renfermant par litre 50 grammes d'hydrate de potasse, et une quantité de protochlorure exigeant 30 grammes d'iode pour être transformée en bioxyde. A 1 litre de la solution refroidie, on ajoute 300 centimètres cubes d'une solution de sulfate de cuivre renfermant 10 grammes de cuivre, et on agite. Cette opération doit se faire dans une fiole que le mélange remplit presque entièrement, et qu'on a soin de refroidir. Au bout de vingt-quatre heures, il s'est formé un dépôt olivâtre, et la liqueur surnageante a perdu ses propriétés réductrices. On lave le précipité dans une atmosphère d'hydrogène, d'abord avec une eau alcaline, puis avec de l'eau pure bouillie. Finalement, on ajoute un peu d'ammoniaque, qui aide à rassembler le précipité et dissout des traces de protoxyde et de bioxyde, et on lave à l'eau pure.

Ainsi préparé, le sous-oxyde Cu^4O constitue une poudre olivâtre, se conservant dans l'eau à l'abri de l'air, et devenant à la longue plus dense et moins altérable. En présence de l'acide sulfurique étendu, il donne immédiatement un

dépôt de cuivre métallique, en même temps que la liqueur se colore en bleu. On trouve que le rapport du cuivre dissous à l'état d'oxyde au cuivre réduit, est 1 : 3, ce qui justifie la formule Cu^4O.

Traité par l'acide chlorhydrique étendu, le quadrantoxyde donne d'abord un corps foncé (peut-être le chlorure correspondant), se réduisant rapidement en cuivre métallique, avec formation de protochlorure.

L'hydrogène sulfuré le transforme en un corps noir, d'aspect homogène, se décomposant peu à peu en présence d'un excès d'hydrogène sulfuré, avec dégagement d'hydrogène ; c'est probablement un sous-sulfure de cuivre.

L'acide cyanhydrique paraît également donner un dépôt de sous-cyanure, qui, arrosé d'une solution de nitrate d'argent, donne un mélange de cuivre, et de cyanure d'argent.

OXYDE CUIVREUX OU OXYDULE DE CUIVRE

État naturel. — Il est abondamment répandu dans les mines de Cornouailles et de l'Oural, au Chili, en Australie, etc.; en France on le trouve à Chessy près de Lyon. Il cristallise en cubes, en octaèdres, en dodécaèdres, et en combinaisons de ces formes. On le rencontre aussi en filaments et en masses grenues d'un rouge cochenille. C'est la *cuprite* des minéralogistes.

Modes de formation. Voie sèche. — 1° Chenevix l'a obtenu, pour la première fois, en chauffant au rouge faible, en vase clos, un mélange de 1 partie de cuivre réduit avec 1 1/4 partie d'oxyde cuivrique.

2° On dispose des feuilles de cuivre minces avec de l'oxyde cuivrique bien pulvérisé, en couches alternées, peu épaisses, et on expose le tout, dans un creuset couvert, à une forte chaleur rouge. L'oxyde cuivreux formé se laisse facilement séparer du cuivre excédant (Berzelius).

3° On fait un mélange de chlorure cuivreux, obtenu par la fusion du chlorure cuivrique, avec du carbonate de soude sec ; on calcine en creuset couvert. Après refroidissement, on lave et on sèche (Liebig et Wœhler).

4° On fait fondre ensemble, à une douce chaleur, 100 parties de sulfate de cuivre et 57 parties de carbonate de soude cristallisé. Après solidification de la masse, on la pulvérise, on la mêle bien intimement avec 25 parties de limaille de cuivre, et on chauffe le tout au rouge blanc dans un creuset pendant vingt minutes. On pulvérise la matière refroidie et on la lave. Ce procédé, dû à Malaguti, permet de préparer économiquement de grandes quantités d'un beau produit.

Voie humide. — 1° D'après Becquerel, le nitrate cuivrique, soumis à une action hydro-électrique très faible, se réduit à l'état d'oxyde cuivreux. Il suffit de remplir un flacon de la dissolution, de mettre au fond un peu d'oxyde cuivrique sur lequel on pose une lame de cuivre bien décapée, et de boucher hermétiquement. L'oxyde cuivrique devient électro-positif au contact du cuivre, et au bout de quelques mois, la lame se recouvre d'un dépôt de petits cristaux cubiques.

2° Réduction des sels cuivriques par le sucre dans diverses conditions étudiées avec soin par Millon et Commaille. *a*) En faisant réagir à une douce cha-

leur du sucre interverti et de la potasse caustique sur du bichlorure de cuivre, on obtient un dépôt jaune d'oxydule.

b) En chauffant du sucre ordinaire avec une dissolution d'acétate cuivrique, on obtient un oxydule d'un beau violet, cristallisé en octaèdres.

c) Le même oxydule violet s'obtient encore en réduisant le sulfate de cuivre par le sucre interverti, en présence de l'acide tartrique et d'un excès de potasse.

3° Action de la chaleur sur le formiate et l'acétate de cuivre en présence de l'eau. M. Riban, en faisant bouillir à l'air libre une solution de formiate de cuivre, a constaté la formation d'un formiate tribasique, qui se détruit lentement, par une ébullition prolongée, avec dégagement d'acide carbonique et formation d'oxydule de cuivre. En chauffant la solution de formiate de cuivre en tubes scellés, à 175 degrés, pendant quelques heures, on obtient l'oxydule de cuivre sous forme de cubes et d'octaèdres.

Une solution d'acétate de cuivre à 5 pour 100 donne, au bout de cent heures de chauffe, de beaux cristaux d'oxydule de cuivre, formés par réduction de l'oxyde cuivrique aux dépens de l'acide acétique.

La même réaction se produit quand on chauffe l'oxyde cuivrique en présence d'acide acétique étendu (Riban).

En chauffant pendant une heure, à 200 degrés, de l'acétate de cuivre avec de l'acide acétique, il se produit de l'acide glycolique et de l'oxydule (1) (Cazeneuve).

Propriétés. — L'oxydule de cuivre est d'un rouge cochenille. Il cristallise, comme on l'a vu, dans le système cubique.

Préparé par l'action de l'acide acétique sur l'oxyde noir, il est en prismes à quatre pans, terminés par des pyramides, et ressemblant à des cristaux quadratiques; ils résultent de la combinaison du cube, de l'octaèdre et du dodécaèdre rhomboïdal (Riban).

La densité de l'oxydule varie de 5,749 à 6,15. Sa dureté est comprise entre 3 et 4. La densité de l'oxyde artificiel oscille entre 5,375 et 5,34.

Il fond au rouge, et se dissout dans les fondants en donnant un verre d'un rouge-rubis, que la flamme oxydante fait passer au vert.

Il est soluble dans l'ammoniaque ; la dissolution incolore bleuit au contact de l'air.

Il se dissout dans une solution concentrée de chlorure de magnésium, avec séparation de magnésie et formation de chlorure cuivreux, qui, à son tour, se dissout dans l'excédent du chlorure terreux. On a en effet :

$$Cu^2O + HgCl = Cu^2Cl + MgO.$$

Il reste en dissolution dans le chlorure de magnésium 7,10 pour 100 de chlorure cuivreux.

Traité par une solution de chlorure ferreux mélangée de sel marin, l'oxyde

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXXIV, p. 525.

cuivreux donne de l'oxyde ferrique, avec réduction partielle du cuivre à l'état métallique, conformément à l'équation :

$$3\,Cu^2O + 2\,FeCl = 2\,Cu^2Cl + Cu^2 + Fe^2O^3.$$

Il se forme d'abord de l'oxyde ferreux et du chlorure cuivreux :

$$Cu^2O + FeCl = Cu^2Cl + FeO.$$

L'oxyde ferreux formé réduit ensuite une partie du cuivre à l'état métallique, ainsi qu'on peut le vérifier par une expérience directe :

$$Cu^2Cl + 3\,FeO = Cu^2 + FeCl + Fe^2O^3.$$

(Sterry Hunt.)

Chauffé légèrement avec de l'hydrogène ou du charbon, l'oxydule de cuivre se réduit à l'état métallique. Le potassium en fusion agit de même ; la réaction s'accomplit avec dégagement de lumière.

Mélangé à du soufre pulvérulent et chauffé dans un courant d'hydrogène, il se transforme en sulfure cuivreux.

Tous les oxacides dédoublent l'oxydule en sels cuivriques, et en cuivre métallique.

HYDRATE D'OXYDULE DE CUIVRE

D'après Mitscherlich, l'oxyde cuivreux provenant de la réduction du sulfate de cuivre en solution alcaline par le sucre interverti, est un hydrate ayant pour formule : $(Cu^2O)^4,HO$; il ne perd son eau qu'à 360 degrés. Cette interprétation a été contestée par Millon et Commaille. Ils ont passé en revue les diverses réactions donnant naissance à ce composé :

Le corps jaune, obtenu par l'action du sucre interverti et de la potasse caustique sur une solution de bichlorure de cuivre, contient 4 pour 100 de bioxyde et 1,60 pour 100 d'eau.

En remplaçant le chlorure par le sulfate cuivrique, on obtient un produit renfermant 6,24 de bioxyde, et 1,58 d'eau. Le précipité formé par l'addition d'un excès de potasse caustique au protochlorure de cuivre ammoniacal, renferme 5,22 d'oxyde cuivrique, et 4,19 pour 100 d'eau.

Ainsi ces corps ne peuvent être envisagés comme des hydrates définis, ni comme une combinaison définie de protoxyde et de bioxyde. Leur combinaison ne peut être exprimée par aucune formule régulière.

Toutefois le protoxyde jaune contenu dans ce mélange possède des propriétés particulières; il a une grande tendance à se suroxyder. Traité par l'hyposulfite de soude, il donne une liqueur incolore, qui, par l'action de la chaleur, devient d'un rouge-orange, et laisse déposer du sulfure cuivreux (Field).

Au contact de l'acide sulfureux, il donne un dépôt rouge, qui est un mélange

de cuivre, en paillettes cristallines, et de sulfite rouge cuivroso-cuivrique (Vogel, Péan de Saint-Gilles).

OXYDE CUIVRIQUE

État naturel. — On le rencontre au lac Supérieur, au Chili, en Australie, sous forme de masses compactes et terreuses. C'est la *mélaconise.*

Modes de formation. — 1° Calcination prolongée du cuivre à l'air.

2° Calcination au rouge sombre de l'azotate, du carbonate ou de l'hydrate; ainsi préparé, il est sous forme de poudre noire.

3° M. Becquerel l'a obtenu cristallisé, en fondant dans un creuset d'argent 1 partie d'oxyde cuivrique avec 4 à 6 parties de potasse à l'alcool, et maintenant la température au rouge naissant pendant quelques minutes. En traitant la masse refroidie par l'eau, il se dégage de l'oxygène pur, indice de la formation de peroxyde de potassium. Une partie de l'oxyde cuivrique reste sous la forme de tétraèdres d'autant plus gros, que le refroidissement a été plus lent; on les sépare par lévigation de l'oxyde pulvérulent. Le succès de l'expérience dépend de la pureté de la potasse. Si l'on chauffe trop longtemps, on n'obtient plus que des cristaux d'oxydule d'une couleur rouge-brique.

Propriétés. — L'oxyde cuivrique cristallise dans le système orthorombique : faces observées : m, a^1, e^1, b^1. Inclinaison des faces : $mm = 99°,39'$; $me^1 = 113°,58'$; $ma' = 122°,58'$ (Échantillons trouvés par Jenzsch dans un fourneau de Freyberg).

La densité de la Mélaconise varie de 5,95 à 6,25. Sa dureté est 3.

Le poids spécifique de l'oxyde obtenu par la calcination du métal est d'environ 6,4.

Chauffé au rouge vif, l'oxyde de cuivre fond en perdant de l'oxygène, et se transforme en une masse à cassure cristalline, contenant de l'oxyde salin Cu^5O^3. Il est un peu volatil à la température des fours à porcelaine (Elsner).

Préparé par la calcination de l'azotate ou de l'hydrate, il est très hygrométrique.

D'après une ancienne observation de Berzelius, l'oxyde de cuivre anhydre est soluble dans la soude en fusion.

M. Lœw a trouvé qu'un équivalent d'oxyde cuivrique se dissout dans une lessive de soude à 70 pour 100, contenant 30 équivalents de soude. On peut étendre la dissolution bleu foncé de 3 ou 4 fois son volume d'eau, sans qu'elle laisse précipiter d'oxyde de cuivre. Ce dernier se sépare quand on additionne la dissolution de 10 volumes d'eau, qu'on l'agite à plusieurs reprises avec de l'alcool, ou bien qu'on la neutralise avec de l'acide acétique. Au bout de quelques jours, la solution laisse déposer une poudre bleue, contenant CuO,NaO qui se décompose bientôt en oxyde cuivrique. En fondant l'oxyde cuivrique avec un grand excès de potasse caustique, M. Lœw a obtenu une masse entièrement soluble dans une petite quantité d'eau froide (1).

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie.*

L'oxyde cuivrique se dissout dans l'ammoniaque, en donnant une dissolution d'un bleu foncé, connue sous le nom d'*eau céleste*.

Il est aisément réductible par l'hydrogène et le charbon. La température nécessaire pour la réduction par l'hydrogène est très basse : elle varie suivant la provenance de l'oxyde. Elle est de 135 à 136 degrés pour l'oxyde obtenu par précipitation et séché à 300 degrés; la présence de l'azote ne retarde pas cette réduction.

L'oxyde provenant de la calcination du nitrate n'est réduit qu'à 205 degrés par un mélange à parties égales d'hydrogène et d'azote (1).

Le potassium et le sodium le réduisent avec ignition, un peu au-dessus de leur point de fusion.

Fondu avec le cyanure de potassium, il donne du cuivre métallique et du cyanate (Liebig).

Chauffé légèrement avec le phosphore, il donne un phosphure et un phosphate.

Mêlé avec un excès de soufre, il donne à chaud un dégagement d'acide sulfureux avec formation de sulfure :

$$2\,CuO + 2\,S = Cu^2S + SO^2.$$

Si, au contraire, c'est l'oxyde de cuivre qui prédomine, on obtient un sulfate :

$$7\,CuO + S = CuOSO^3 + 3\,Cu^2O.$$

Chauffé avec de la fleur de soufre dans un courant d'hydrogène, il se transforme intégralement en sous-sulfure; cette réaction sert, en analyse, au dosage du cuivre (Henri Rose).

Une dissolution de chlorure stanneux le transforme, à l'ébullition, en chlorure cuivreux avec dépôt d'oxyde d'étain (Proust).

L'oxyde cuivrique, même après ignition, est attaqué par une solution de chlorure ferreux à froid :

$$3\,CuO + 2\,FeCl = Cu^2Cl + CuCl + Fe^2O^3.$$

La réaction est facilitée par la présence du sel marin (Sterry Hunt).

Beaucoup de substances organiques, notamment l'essence de térébenthine, le réduisent en oxyde cuivreux.

L'oxyde obtenu par précipitation jouit de propriétés oxydantes particulières. Chauffé à 280 degrés en tubes scellés avec de l'éther, il l'oxyde à l'état d'aldéhyde et d'acide acétique, en se réduisant lui-même en oxydule et en cuivre métallique (2).

(1) *Poggendorf's Annalen*, t. CXXXVI.
(2) Gueroult, *Comptes rendus*, t. LXXIX, p. 221.

HYDRATE D'OXYDE CUIVRIQUE (CuO,HO)

Il paraît en exister deux variétés :

La première s'obtient en précipitant une solution d'un sel cuivrique par un léger excès de soude ou de potasse caustique, lavant rapidement à l'eau froide, et séchant dans le vide.

Dans cet état, on peut le chauffer au-dessus de 100 degrés sans lui faire perdre son eau. Avant d'avoir subi cette dessiccation, il est beaucoup plus instable ; il se déshydrate en noircissant, même avant 100 degrés, au milieu de l'eau. — Il retient toujours une petite quantité d'alcali, qu'il est impossible d'enlever par les lavages.

Böttger recommande de décomposer une solution bouillante de sulfate de cuivre par l'ammoniaque, jusqu'à ce que le précipité commence à bleuir, puis, de laver le précipité grenu de sel basique, et de le traiter par une solution étendue de potasse et de soude. On obtient ainsi un hydrate d'une couleur bleu de ciel, facile à laver, qu'on peut conserver longtemps à l'état humide.

La seconde variété a été signalée par M. Péligot.

Il l'a obtenue en versant une grande quantité d'eau, soit dans la dissolution bleue fournie par l'action de l'ammoniaque sur le cuivre en présence de l'air ; soit sur les deux azotites de cuivre et d'ammoniaque qu'il a isolés de cette dissolution.

Il a également réussi à préparer cet oxyde par d'autres procédés :

1° En traitant par un alcali un sel de cuivre dissous dans beaucoup d'eau, et préalablement additionné d'un léger excès d'ammoniaque ;

2° En versant de la potasse ou de la soude dans un sel de cuivre mélangé avec un sel ammoniacal ;

3° En ajoutant beaucoup d'eau à une dissolution faiblement ammmoniacale d'azotate de cuivre.

C'est un précipité cristallin d'un beau bleu. Il résiste à l'action de l'eau bouillante. Il absorbe lentement l'acide carbonique de l'air sans altération de couleur.

L'ammoniaque concentrée en dissout 7 à 8 pour 100 de son poids ; cette liqueur est préférable au réactif Schweitzer pour dissoudre la cellulose, parce qu'elle ne renferme pas d'acide azoteux.

Les solutions alcalines concentrées, employées en grand excès, dissolvent un peu d'hydrate cuivrique en se colorant en bleu ; l'action prolongée de la chaleur en sépare de l'oxyde noir, et l'addition d'eau en précipite de l'hydrate bleu (Rouelle, Proust).

L'hydrate d'oxyde de cuivre, précipité d'une solution contenant un mélange à équivalents égaux de sulfate de cuivre et de sulfate ferreux, se réduit à l'état d'oxydule d'après l'équation :

$$2\,CuO + 2\,FeO = Cu^2O + Fe^2O^3.$$

(Levol.)

Si l'on ajoute de l'hydrate cuivrique à une solution neutre de sulfate de fer pur, il se produit immédiatement un précipité rougeâtre, renfermant de l'oxyde cuivreux et du sulfate ferrique basique :

$$2(FeO,SO^3) + 2\,CuO + 2\,HO = Cu^2O,HO + Fe^2O^3,2\,SO^3HO.$$

Ce précipité, porté à l'ébullition avec un excès de sulfate ferreux, devient noir; il contient alors du cuivre métallique (1).

SESQUIOXYDE DE CUIVRE (Cu^2O^3)

On n'a pas réussi à l'isoler.

M. Fremy a constaté que l'azotate de potasse attaque avec vivacité le cuivre allié à de faibles quantités de zinc, en donnant naissance à une masse brune, partiellement soluble dans l'eau. — La dissolution est rosée; mais elle passe bientôt par les nuances du rouge et du violet, puis se décolore tout à coup, en dégageant de l'oxygène, et laisse déposer de l'oxyde de cuivre anhydre.

En arrosant de l'hydrate cuivrique avec un hypochlorite alcalin, M. Fremy a obtenu une dissolution brune, se décomposant comme la précédente.

L'action du chlore sur une lessive de potasse, tenant de l'hydrate de potasse en suspension, donne de même une solution rouge, très instable, dégageant spontanément de l'oxygène avec formation d'oxyde cuivrique noir (2).

Ces faits rendaient très problable l'existence des cuprates. M. Walter Crum a réussi à isoler un cuprate de chaux en petits cristaux d'un brun rosé, en ajoutant de l'azotate de cuivre à une solution de chlorure de chaux refroidie à zéro, en présence d'un excès de chaux, et abandonnant le mélange pendant vingt-quatre heures.

Ces cristaux ont pour formule Cu^2O^3. L'eau chaude les décompose en oxygène et en oxyde cuivrique. On ne peut les sécher sans les décomposer.

OXYDE SALIN DE CUIVRE ($Cu^5O^3 = 2\,Cu^2O,CuO$)

D'après Favre et Maumené, l'oxyde cuivrique, calciné longtemps au rouge vif, perd 8,1 pour 100 d'oxygène. La masse fondue d'oxyde salin, traitée par les acides, donne un mélange de sels cuivreux et cuivriques. Ce composé absorbe de l'oxygène au rouge-cerise (A. Gautier).

Siewert a décrit deux hydrates salins :

En traitant une solution de chlorure cuivreux dans l'hyposulfite de soude par un grand excès d'ammoniaque, il a obtenu un sel bleu, qui, traité à chaud par

(1) Braun, *Zeitschrift für Chemie*, nouvelle série, t. III, p. 568.
(2) Krüger, *Poggendorff's Annalen*, t. LXII, p. 457.

la potasse étendue, donne un précipité d'hydrate cuproso-cuprique, ayant pour composition :

$$Cu^2O,CuO,HO.$$

Récemment préparé, cet hydrate est soluble dans l'acide chlorhydrique, et s'en sépare de nouveau par l'addition de potasse.

Desséché dans le vide, il n'est plus soluble dans l'acide chlorhydrique, et se décompose par la chaleur.

L'addition d'ammoniaque à une dissolution de chlorure cuivreux dans le chlorure de sodium, en précipite, après douze heures, une poudre d'un bleu clair.

Séché dans le vide, ce deuxième hydrate a pour formule :

$$Cu^2O,2\,CuO + 5\,HO.$$

BIOXYDE DE CUIVRE (CuO^2)

Modes de formation. — On l'obtient, d'après Thenard, en versant sur de l'hydrate cuivrique encore gélatineux, refroidi à zéro, une dissolution aqueuse d'eau oxygénée, ne renfermant pas plus de 8 volumes d'oxygène. L'hydrate devient d'abord verdâtre, et finalement prend une couleur jaune. A ce moment on ajoute de l'eau, sans quoi le bioxyde formé se décomposerait en dégageant de l'oxygène. On le lave avec soin ; on le sèche entre des doubles de papier buvard, et on le dessèche dans le vide.

Un autre mode de préparation, dû également à Thenard, consiste à mêler une solution d'azotate de cuivre à de l'eau oxygénée étendue et refroidie à zéro ; l'addition de potasse en très léger excès précipite le bioxyde de cuivre.

D'après Werner Schmidt, le peroxyde de manganèse, obtenu par précipitation d'un sel de manganèse à l'aide de l'hypochlorite de soude, transforme, à la longue, tout le cuivre d'une solution cuivrique en peroxyde.

L'action est très lente ; elle dure trois semaines. On obtient le rendement théorique :

$$CuO,SO^3 + MnO^2 = MnO,SO^3 + CuO^2.$$

Le peroxyde de plomb se comporte de la même façon.

Böttger, en arrosant l'hydrate cuivrique avec l'hypochlorite de soude, l'a transformé en peroxyde.

Enfin, en ajoutant de l'eau oxygénée à une solution de sulfate cuproammonique, on observe un vif dégagement d'oxygène, et il se forme un précipité vert-olive, se desséchant en une masse brun verdâtre contenant : CuO^2,HO (Weltzien).

Propriétés. — Le bioxyde de cuivre est d'un brun jaunâtre. Convenablement

desséché, il se détruit au-dessous de 100 degrés en dégageant de l'oxygène.

A l'état humide, il se décompose spontanément au bout de douze heures; la présence de la potasse active encore cette décomposition.

Il est insoluble dans l'eau.

En présence des acides, il donne des sels cuivriques et de l'eau oxygénée.

D'après Weltzien, l'acide chlorhydrique étendu le décompose, en formant du chlorure cuivrique, de l'eau, du peroxyde d'hydrogène, et un peu d'oxygène libre :

$$CuO^2HO + HCl = CuCl + HO^2 + HO.$$
$$2CuO^2HO + 2HCl = 2CuCl + O^2 + 4HO.$$

Il ne se dégage pas de chlore dans cette réaction.

SULFURES DE CUIVRE

Le cuivre se combine au soufre, en donnant deux composés principaux :

Le sulfure cuivreux.......... Cu^2S
Le sulfure cuivrique........... CuS

On a signalé aussi l'existence de polysulfures : ils sont peu connus.

SULFURE CUIVREUX (Cu^2S)

État naturel. — C'est un minerai très riche et très abondant. Les minéralogistes le désignent sous le nom de *chalcosine*, *kupferglanz*, *redruthite*.

Modes de formation. — 1° On triture à froid, dans un mortier, 2 équivalents de cuivre réduit par l'hydrogène avec 1 équivalent de soufre précipité, desséché dans le vide ; la combinaison s'effectue avec un dégagement de chaleur tel, que la masse devient incandescente (Winkelbleck). En présence de l'eau, la réaction est encore plus facile. Il suffit alors d'employer de la fleur de soufre et du cuivre en limaille.

2° On fond ensemble 8 parties de limaille de cuivre et 3 parties de soufre (Mitscherlich). La tournure de cuivre, projetée dans la vapeur de soufre, s'y combine avec émission de lumière.

3° On réduit le sulfate de cuivre anhydre au rouge, dans un creuset brasqué (Berthier).

4° On calcine, dans un courant d'hydrogène, avec un excès de soufre, les oxydes de cuivre ou le sulfure cuivrique. Ce procédé réussit également avec tous les sels de cuivre (Henri Rose).

5° On précipite un sel cuivrique par l'hydrogène sulfuré, à une température de 200 degrés, en présence d'un excès de bicarbonate alcalin ; il se forme une

poussière noire et amorphe de Cu^2S, inaltérable à l'air et inattaquable par les acides (de Senarmont) (1).

6° Le précipité noir qui se forme dès le commencement de l'attaque du cuivre par l'acide sulfurique, est du sulfure cuivreux (Maumené, Spencer Pickering).

PROPRIÉTÉS

La *chalcosine* cristallise en prismes rhomboïdaux droits de 119° 35'. Elle possède l'éclat métallique. Sa couleur est gris de plomb noirâtre, sa poudre est noire, sa dureté est de 2,5 à 3, et sa densité de 5,5 à 5,8.

Le sulfure cuivreux artificiel cristallise en octaèdres réguliers (Mitscherlich), d'une densité de 5,9755 (Karsten). C'est, par suite, un composé dimorphe.

C'est une sulfo-base puissante. L'hydrogène ne le réduit pas au rouge. La vapeur d'eau n'exerce sur lui qu'une action très faible au rouge sombre; au rouge blanc, elle le réduit complètement à l'état métallique (Regnault).

L'hydrogène phosphoré le décompose au rouge en phosphure, avec formation d'hydrogène sulfuré. Le chlore l'attaque lentement sous l'action de la chaleur.

Le carbonate de soude et le carbonate de potasse purs sont sans action sur le sulfure cuivreux. Mais le carbonate de potasse du commerce le réduit partiellement, circonstance qui tient à la potasse caustique qu'il renferme. En présence du charbon, les alcalis caustiques réduisent la moitié du sulfure à l'état métallique; l'autre moitié se combine avec le sulfure alcalin formé. Un mélange de carbonate de soude et de charbon le décompose complètement à haute température. Le nitrate de potasse pur décompose complètement le sulfure cuivreux. Avec 100 parties de sulfure et 77 de nitre, on obtient facilement 66 à 70 de cuivre. Le fer métallique en présence du carbonate de soude ne le réduit que partiellement (Berthier).

Fondu avec la litharge, il se décompose en dégageant de l'acide sulfureux; le culot de plomb est recouvert d'une scorie colorée en rouge par de l'oxydule de cuivre. Pour opérer la décomposition complète du sulfure, il faut employer au moins 25 parties de litharge :

$$Cu^2S + 3\,PbO = Cu^2O + SO^2 + 3\,Pb.$$

Chauffé avec de l'oxyde cuivrique, le sulfure cuivreux donne, suivant les proportions du mélange, soit de l'oxydule, soit du cuivre métallique :

$$Cu^2S + 2\,CuO = 4\,Cu + SO^2,$$
$$Cu^2S + 6\,CuO = 4\,Cu^2O + SO^2.$$

Le sulfure cuivreux est difficilement attaqué par l'acide chlorhydrique bouillant.

(1) *Annales de chimie et de physique* (3), t. XXXII, p. 116.

L'acide azotique le dissout à chaud avec dépôt de soufre ; à froid, il lui enlève la moitié du cuivre, et laisse un résidu de sulfure cuivrique.

SULFURES DOUBLES

Ils forment une importante série de minéraux et de produits d'art, obtenus dans le cours des diverses opérations que comporte la métallurgie du cuivre.

Nous ne parlerons ici que des sulfures de cuivre et de fer. Les sulfures doubles de cuivre et de bismuth, et les sulfures plus complexes (*bournonite, cuivre gris*, etc.), seront décrits au chapitre V.

Chalcopyrite (Cu^2S,Fe^2S^3). — Octaèdres quadratiques, d'un éclat métallique, d'une couleur jaune de laiton. Dureté, 3,5 à 4. Poussière d'un noir verdâtre. Densité, 4,1 à 4,3. Au chalumeau, elle fond en un globule noir, magnétique. L'acide azotique l'attaque avec dépôt de soufre. C'est le minerai de cuivre le plus abondant.

Cuivre panaché, phillipsite ($3\,Cu^2S,Fe^2S^3$). — Cristaux cubiques à éclat métallique, d'une couleur variant du rouge de cuivre au brun tombac, s'irisant à l'air. Dureté, 3. Densité, 4,4 à 5,1.

Cuban ($Cu^2S,2\,FeS,Fe^2S^3$). — Masses possédant un clivage cubique, d'une couleur bronzée ou d'un jaune-laiton. Dureté, 4. Densité, 4.

Les *mattes* et *régules* sont des combinaisons contenant des sulfures cuivreux, alliés à FeS ou à Fe^2S^3.

Voici leur composition approximative, d'après M. Leplay:

Matte bronze: $3\,Cu^2S + Fe^2S^3 + 4\,FeS$.

Matte bleue: $0{,}8\,Cu + 3\,Cu^2S + 2\,FeS$.

Matte blanche: $8\,Cu^2S + FeS$.

Matte régule: $0{,}2\,Cu + Cu^2S$.

SULFURE CUIVRIQUE (CuS)

État naturel. — C'est la *covelline*. On la rencontre dans la nature en masses compactes d'un bleu-indigo.

Modes de formation. — On l'obtient : 1° En précipitant les sels cuivriques par l'hydrogène sulfuré ou le sulfhydrate d'ammoniaque, lavant et séchant, à l'abri de l'air, le précipité floconneux éminemment oxydable ;

2° En triturant le sulfure cuivreux pulvérulent avec de l'acide azotique concentré ; il reste une poudre verte de sulfure cuivrique ;

3° En fondant le sulfure cuivreux avec du soufre. La masse a la couleur indigo de la covelline ;

4° Enfin on a vu plus haut que l'action de l'acide sulfurique sur le cuivre, à des températures comprises entre 170 et 220 degrés, donne un résidu insoluble, composé de sulfure cuivrique et de soufre.

PROPRIÉTÉS

La covelline cristallise en prismes hexagonaux. Sa dureté est de 1,5 à 2; sa densité, 3,8 à 4,6. La densité du sulfure précipité est de 4,1634 (Karsten).

Le sulfure cuivrique se dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant, en dégageant de l'hydrogène sulfuré et donnant du chlorure cuivreux.

L'acide azotique l'attaque avec séparation de soufre. Il se dissout entièrement dans le cyanure de potassium, légèrement dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Il est à peu près insoluble dans le sulfure de sodium, aussi recommande-t-on l'emploi de ce réactif, en analyse, pour la précipitation du cuivre à l'état de sulfure.

M. Debray a reconnu que les sulfomolybdates alcalins peuvent dissoudre des quantités considérables de sulfure de cuivre, en donnant un sulfomolybdate défini, soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Quand on fait bouillir cette dissolution, elle laisse déposer un sulfomolybdate double de cuivre et d'ammoniaque.

A l'état humide, le sulfure cuivrique s'oxyde rapidement, en donnant du sulfate de cuivre.

Chauffé dans un courant d'hydrogène, il commence à dégager de l'hydrogène sulfuré vers 200 degrés. A 260 degrés, il se transforme intégralement en sulfure cuivreux. A 600 degrés, il se produit un nouveau dégagement d'hydrogène sulfuré, et le sulfure se réduit à l'état métallique.

En présence de l'oxyde de carbone, la transformation en sulfure cuivreux s'accomplit entre 130 et 150 degrés. La réduction du sulfure cuivreux commence vers 230 degrés avec dégagement d'hydrogène sulfuré; elle n'est complète qu'après une calcination prolongée, à une température comprise entre 300 et 350 degrés.

Chauffé dans un gaz inerte, le sulfure cuivrique se transforme en sulfure cuivreux, en donnant un sublimé de soufre. M. Pickering, à qui l'on doit l'étude de ces réactions, propose de doubler la formule du sulfure cuivrique, pour expliquer le départ de la moitié du soufre à une température relativement basse.

POLYSULFURES DE CUIVRE

Berzelius, en mêlant le bisulfure, le trisulfure ou le persulfure de potassium avec un sel cuivrique, a obtenu un précipité d'un brun hépatique, soluble dans les carbonates. La composition de ce composé mal défini dépend de la quantité de soufre contenue dans le sulfure de potassium. D'après Peltzer, les solutions cuivriques, en présence d'hyposulfite de soude et d'ammoniaque, donnent, par l'addition d'une petite quantité de sulfhydrate d'ammoniaque, un précipité soluble dans un excès de réactif, contenant le polysulfure CS^3. En ajoutant à du sulfhydrate d'ammoniaque une solution ammoniacale de sulfate de cuivre, jusqu'à ce que le précipité ne se redissolve plus, puis filtrant, on obtient une

liqueur qui, conservée à l'abri de l'air, laisse déposer de petites aiguilles d'un rouge grenat. Leur composition paraît correspondre à :

$$2\,CuS^3,AzH^4S.$$

Ce sel est très altérable; il s'oxyde à l'air. La potasse le décompose avec dégagement d'ammoniaque. Les acides en dégagent de l'hydrogène sulfuré.

OXYSULFURES DE CUIVRE

M. Maumené a annoncé que, dans l'action de l'acide sulfurique sur le cuivre, il se forme un résidu noir, insoluble, contenant, à côté du sulfure de cuivre, les trois oxysulfures :

$$CuO,2\,Cu^2S \text{ ou } Cu^5S^2O,$$
$$CuO,2\,CuS \text{ ou } Cu^3S^2O,$$
$$CuO,CuS \text{ ou } Cu^2SO.$$

Mais il n'a pu démontrer l'existence de ces trois corps, et ses analyses ne concordent pas avec les formules qu'il propose. Il opérait d'ailleurs sur de la tournure de cuivre impure et contenant une matière insoluble dans les acides, dont le poids s'élevait au vingtième de l'oxysulfure.

On a vu plus haut que, d'après les recherches approfondies de M. Pickering, le dépôt insoluble, provenant de l'attaque du cuivre par l'acide sulfurique, ne renferme que des sulfures de cuivre et du soufre libre.

D'après Pelouze, le sulfure de cuivre, obtenu par précipitation et bien lavé, décolore les dissolutions étendues des sels cuivriques. En présence de l'ammoniaque, l'absorption de l'oxyde de cuivre par le sulfure est beaucoup plus rapide. En opérant à 75 ou 80 degrés, en présence d'un grand excès d'ammoniaque et de sel de cuivre, la composition de l'oxysulfure est constante; elle correspond à $5\,CuS,CuO$. En chauffant plus haut, vers 95 ou 100 degrés, l'oxysulfure peut absorber une nouvelle quantité de cuivre et décolorer la liqueur bleue, qui retient en dissolution un sel de protoxyde de cuivre incolore.

SOUS-CHLORURE CUIVREUX

En additionnant d'ammoniaque en excès une solution de chlorure cuivreux dans le chlorure de sodium, il se forme, au bout de douze heures, un précipité d'hydrate d'oxyde salin. La liqueur filtrée laisse déposer, par exposition à l'air, un second dépôt bleu clair, très adhérent aux parois du vase, ayant pour composition Cu^4Cl :

$$Cu^5Cl^2 + 10\,HO = Cu^4Cl + CuCl + 10\,HO.$$

(Siewert.)

CHLORURE CUIVREUX

Modes de formation. — Boyle l'a découvert en chauffant un mélange de chlorure mercurique, avec de la limaille de cuivre (d'après Davy, les proportions les plus avantageuses sont : 2 parties de sublimé pour 1 partie de cuivre). Après refroidissement, on trouve dans la cornue une masse fondue, transparente, d'une couleur ambrée, à laquelle Boyle donna le nom de *résine de cuivre*.

On le prépare généralement par réduction du chlorure cuivrique, à l'aide de divers artifices.

1° On chauffe longtemps du chlorure cuivrique dans une cornue; il se dégage d'abord de l'eau, puis du chlore, et il reste une masse brune de chlorure cuivreux (Proust).

2° On fait digérer, à l'abri de l'air, un mélange de chlorure cuivrique et d'acide chlorhydrique en présence de lames de cuivre. Une modification de ce procédé consiste à chauffer, dans un ballon rempli de tournure de cuivre, de l'acide chlorhydrique concentré, auquel on ajoute peu à peu de l'acide azotique, en quantité insuffisante pour dissoudre tout le cuivre; après une ébullition prolongée, la liqueur, d'abord brune, se décolore, et laisse déposer par refroidissement des tétraèdres de chlorure cuivreux. C'est le mode de préparation généralement adopté dans les laboratoires.

3° On réduit le chlorure cuivrique par une solution de chlorure stanneux, ou bien par le phosphore, l'éther ou le sucre (Proust).

4° On verse peu à peu un sulfite alcalin dans une solution de chlorure cuivrique; il se précipite d'abord du sulfite jaune, qui se transforme aussitôt en un précipité blanc de chlorure :

$$2\,CuCl + 2(KO,SO^2) = Cu^2Cl + KCl + KO,SO^3 + SO^2.$$

Cette méthode est préférable à l'emploi de l'acide sulfureux, qui a l'inconvénient d'éliminer de l'acide chlorhydrique, dans lequel une partie du chlorure cuivreux se dissout (Péan de Saint-Gilles).

5° On introduit dans un flacon de l'oxydule pulvérisé et de l'acide chlorhydrique, et on bouche hermétiquement (Proust); ou bien on dissout dans l'acide fumant un mélange d'acide cuivrique et de tournure de cuivre.

6° On introduit, par petites portions, dans de l'acide chlorhydrique un mélange bien intime de 14,2 d'oxyde de cuivre et 7 de poudre de zinc; quand l'action est terminée, on décante le liquide jaune-brun dans une cornue, qu'on emplit d'eau bouillie et qu'on bouche. Le chlorure cuivreux se précipite à l'état de poudre blanche. Ce procédé est, paraît-il, très avantageux (Heumann).

7° Rappelons que l'action du chlore sur le cuivre donne un mélange de chlorure cuivreux et cuivrique, et que, d'après Wöhler, le cuivre chauffé au rouge dans un courant de gaz chlorhydrique sec, se transforme en chlorure cuivreux qui distille.

Propriétés. — Le chlorure obtenu par précipitation est très altérable. A la lumière, il se colore en bleu-noirâtre. D'après Rosenfeld, il devient beaucoup plus stable quand il a été lavé à l'acide acétique.

Dissous dans l'acide chlorhydrique bouillant, il cristallise en tétraèdres incolores, devenant bleus à la lumière (Mitscherlich). On peut encore obtenir ces cristaux par l'électrolyse d'une solution de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique, en employant comme électrodes des lames de cuivre ; ils se déposent sur l'électrode positive (Bœttger).

Le chlorure cuivreux fond au rouge, et se prend par refroidissement en une masse résineuse.

Sa densité à l'état cristallisé est 3,70.

Il est peu volatil; néanmoins on a pu prendre sa densité de vapeur à 1560 degrés (four Perrot); on l'a trouvée égale à 7,05, ce qui correspond à la formule Cu^4Cl^2; la théorie exige 6,84 (V. Meyer).

Au rouge, il est réduit par l'hydrogène et par l'hydrogène phosphoré. Le fer le réduit en présence de l'eau, en donnant du cuivre et du chlorure ferreux. A l'air, il s'oxyde et se transforme en une masse verte d'oxychlorure, contenant $3CuO, CuCl, 4HO$. En l'agitant avec de l'eau aérée, il donne un précipité d'oxydule et une solution de chlorure cuivrique :

$$2Cu^2Cl + O = Cu^2O + 2CuCl.$$

Il est insoluble dans l'eau et dans l'acide sulfurique étendu. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique en quantité régulièrement croissante, à mesure que la concentration de l'acide augmente, et d'autant plus que la température est plus élevée (1).

Il est soluble dans l'eau chargée de chlorure de sodium, ainsi que dans l'ammoniaque, en donnant des liqueurs incolores, bleuissant rapidement à l'air. On conserve ces dissolutions pour l'usage dans de petits flacons remplis de tournure de cuivre, qu'on renverse dans un vase rempli d'eau. Avec l'hyposulfite de soude, il donne une solution jaune, que n'altère pas l'ébullition. Les acides nitrique, sulfurique, chlorhydrique, ne précipitent pas de soufre de cette dissolution, mais la chaleur en sépare du sulfure de cuivre, sans qu'il se dégage d'acide sulfureux (2).

L'acide sulfurique concentré attaque à peine le chlorure cuivreux à chaud. L'acide azotique concentré le dissout, en dégageant des torrents de vapeurs nitreuses ; l'acide étendu le colore en noir à la lumière. Chauffé avec le chlorate de potasse, le chlorure cuivreux en active la décomposition (Rosenfeld).

M. Berthelot a déterminé la chaleur de formation du chlorure cuivreux. Il a d'abord mesuré sa chaleur de dissolution dans l'acide chlorhydrique. Elle varie rapidement avec la dilution de l'acide ; la variation s'étend de $-0^\circ,4$ à $-4^\circ,75$.

Il a montré ensuite que le chlorure cuivreux est soluble dans les solutions de chlorure cuivrique, et que cette solubilité croît avec la concentration. Au

(1) Ditte, *Annales de chimie et de physique* (5), t. XXII, p. 559.
(2) Winckler, *Chemisches Centralblatt*, t. V, p. 308.

contact de l'air, cette dissolution se trouble rapidement en donnant un précipité verdâtre. C'est un oxysulfure cuivrique, probablement identique avec l'atacamite. La présence d'acide chlorhydrique empêche la formation de ce précipité.

Pour déterminer la chaleur de formation du chlorure cuivreux, M. Berthelot a employé deux procédés, fondés : l'un sur l'emploi du bicarbonate de baryum, l'autre sur celui de l'eau oxygénée :

Le bioxyde de baryum dégage....... $+ 44^{cal},01$,
L'eau oxygénée.................... $+ 33^{cal},0$.

Ces deux méthodes conduisent au nombre 27 comme valeur de la quantité de chaleur dégagée par 1 équivalent de chlorure de cuivre, transformé par le chlore gazeux en 2 équivalents de chlorure cuivrique dissous. En admettant que la formation de ces 2 équivalents, depuis leurs éléments, a dégagé $+62^{cal},6$, on a, pour chaleur de formation du chlorure cuivreux anhydre, le nombre $35^{cal},6$.

Le chlore, en s'unissant au chlorure cuivreux, pour former le chlorure cuivrique, ne dégage plus que 16 calories.

Combinaison du sous-chlorure de cuivre avec l'oxyde de carbone. — M. Leblanc a constaté le premier l'absorption de l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux en solution dans l'acide chlorhydrique ou dans l'ammoniaque. Le gaz se dégage de nouveau sous l influence du vide.

M. Berthelot a réussi à extraire un corps cristallisé de cette dissolution. Il sature d'oxyde de carbone une solution de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique fumant, puis il divise la liqueur en deux parties égales, et dirige dans l'une d'elles le gaz dégagé de l'autre par la chaleur. On voit bientôt apparaître des paillettes moirées et brillantes. Les cristaux formés ont pour composition :

$$4\,Cu^2Cl,3\,CO,7\,HO.$$

D'après M. Berthelot, ce corps s'altère rapidement à l'air, en perdant de l'oxyde de carbone ; il se pourrait donc qu'il répondît à la formule plus simple :

$$Cu^2Cl,CO,HO.$$

Le chlorure cuivreux forme une série de combinaisons avec les carbures et les alcools de la série de l'acétylène. Nous renvoyons à la Chimie organique pour l'étude de ces curieux composés.

Combinaison du chlorure cuivreux avec l'hydrogène phosphoré. — M. Riban a découvert qu'une solution de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique absorbe l'hydrogène phosphoré, et finit par se prendre en un masse d'aiguilles incolores, correspondant à la formule :

$$CuCl,PH^3 = \left.\begin{matrix} Cu^2 \\ H^6 \end{matrix}\right\} P^2,Cl^2.$$

C'est le chlorure de cuproso-diphosphonium.

Ce composé ne se conserve bien que dans son eau mère. A l'air, il se dissocie rapidement en perdant de l'hydrogène phosphoré. Il se décompose sous l'action de la chaleur ou de l'eau froide avec dégagement d'hydrogène phosphoré non inflammable, et formation d'un phosphure noir de cuivre Cu^3P.

On a, en effet :

$$3(CuCl,PH^3) = 2PH^3 + Cu^3P + 3HCl.$$

En faisant passer de l'oxyde de carbone dans la solution de chlorure cuivreux, les aiguilles d'abord formées se redissolvent, en donnant un composé plus riche en hydrogène phosphoré, qui paraît correspondre à la formule $CuCl,2PH^3$. Cette combinaison, soumise à l'action rapide d'un gaz inerte, se dissocie en repassant successivement à l'état de chlorure de diphosphonium, puis de chlorure cuivreux.

Les solutions d'hydrogène phosphoré dans le chlorure cuivreux se conservent à la lumière, et constituent une source fort commode d'hydrogène phosphoré. Une chaleur modérée donne un dégagement régulier de gaz non inflammable.

M. Riban a proposé de doser l'hydrogène phosphoré en mettant à profit sa solubilité dans le chlorure cuivreux acide. Cette méthode donne des résultats d'une exactitude rigoureuse.

Oxychlorure cuivreux. — D'après Proust, quand on calcine l'oxychlorure cuivrique $CuCl, 3CuO$, on obtient le composé $Cu^2Cl, 2CuO$.

La liqueur brune qui se forme quand on mêle du chlorure cuivrique à une solution de chlorure cuivreux, renferme peut-être un composé analogue.

CHLORURES DOUBLES

Chlorure de cuivre et d'ammonium. — Nous étudierons plus loin les diverses combinaisons que donne le chlorure cuivreux avec l'ammoniaque. Nous ne signalerons ici que le sel double $2AzH^4Cl, 3Cu^2Cl$, que Gmelin a obtenu en mêlant une solution de chlorure cuivreux dans l'ammoniaque, avec une petite quantité d'ammoniaque.

Chlorure double de cuivre et de potassium. — Mitscherlich a obtenu ce sel cristallisé en gros octaèdres réguliers. Il suffit pour cela de chauffer à l'ébullition du protochlorure délayé dans un peu d'eau, et d'ajouter du chlorure de potassium, jusqu'à dissolution complète du protochlorure de cuivre. On laisse ensuite refroidir en vase clos. Les cristaux ont pour formule :

$$Cu^2Cl, 2KCl.$$

Chlorure double de cuivre et de sodium. — M. Becquerel l'a obtenu cristallisé en plaçant dans une branche d'un tube en U, dont la partie inférieure est

remplie d'argile, du nitrate de cuivre et de l'oxyde cuivrique ; l'autre branche est remplie d'une solution de sel marin. En reliant les deux branches par une lame de cuivre, et bouchant les orifices du tube avec du mastic, on voit bientôt la partie de la lame plongée dans le sel marin s'oxyder, puis se recouvrir de petits tétaèdres de chlorure double. Ces cristaux sont décomposés par l'eau ; le chlorure alcalin se dissout, et l'oxychlorure se précipite.

Chlorure double de cuivre et de baryum. — En remplaçant, dans l'expérience précédente, le sel marin par le chlorure de baryum, on obtient des tétraèdres isomorphes avec les précédents (Becquerel).

Combinaison de chlorure cuivreux et de sulfure mercurique. — En chauffant de l'acide chlorhydrique avec un mélange de chlorure cuivrique et de sulfure de mercure, on obtient une poudre brillante d'un jaune-orange, correspondant à la formule :

$$Cu^2Cl,2\,HgS.$$

Elle se forme d'après l'équation :

$$3\,HgS + 2\,CuCl = 2\,HgS,Cu^2Cl + HgCl + S.$$

Ce produit est décomposé par l'acide chlorhydrique, avec dégagement d'hydrogène sulfuré ; il reste une dissolution de chlorure cuivreux et de chlorure mercurique. L'acide sulfurique bouillant en dégage de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfureux. La soude le noircit, en donnant un mélange de sulfure de mercure et d'oxydule de cuivre.

CHLORURE CUIVRIQUE (CuCl)

Sel anhydre. Modes de formation. — On l'obtient : 1° En faisant passer un courant de chlore en excès sur du cuivre métallique, ou sur du chlorure cuivreux ;

2° En desséchant le chlorure cuivrique hydraté.

La première méthode le donne sous forme d'un sublimé brun ; la seconde, sous forme d'une poudre d'un jaune-brun.

Propriétés. — Chauffé au rouge, il commence à se décomposer en un chlorure *cuproso-cuprique :*

$$3\,CuCl = Cu^2Cl,CuCl + Cl.$$

A une température plus haute, il perd la moitié de son chlore, et donne du chlorure cuivreux.

L'hydrogène phosphoré le transforme en phosphure de cuivre. L'acide sulfu-

rique anhydre ne l'attaque pas; l'acide sulfurique ordinaire le dissout à chaud, avec dégagement d'acide chlorhydrique. Chauffé dans un courant d'éthylène, il donne du cuivre et du chlorure cuivreux (Wœhler).

La chaleur de formation du chlorure cuivrique correspond à 25815 calories; et sa dissociation en chlorure cuivreux et en chlore absorbe 18750 calories.

D'autre part, la transformation du chlorure cuivreux en oxyde cuivrique et en chlore, en présence d'un courant d'hydrogène, dégage 9280 calories. Enfin, la formation du chlorure cuivrique, par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde de cuivre, dégage 13735 calories.

Ces nombres permettent de rendre compte des réactions qui s'accomplissent dans la fabrication industrielle du chlore par le procédé Deacon, qui comprend le cycle suivant :

$$2\,CuCl = Cu^2Cl + Cl = 18750 \text{ cal. absorbées;}$$
$$Cu^2Cl + 2\,O = 2\,CuO + Cl = 9280 \text{ cal. dégagées;}$$
$$CuO + HCl = CuCl + HO = 13735 \text{ cal. dégagées.}$$

On voit que la somme des calories dégagées dans les deux dernières réactions est supérieure à la somme des calories absorbées par la dissociation du chlorure cuivrique (Hurter). C'est là un exemple frappant des services que la thermochimie est appelée à rendre aux arts chimiques (1).

Sel hydraté. Modes de formation. — On le prépare: 1° en abandonnant le chlorure anhydre à l'air humide; 2° par l'action prolongée de l'acide chlorhydrique sur le cuivre en présence de l'air; 3° en dissolvant l'oxyde ou le carbonate de cuivre dans l'acide chlorhydrique; 4° en dissolvant le cuivre dans l'eau régale; 5° en mêlant des solutions de sulfate de cuivre et de sel marin; par concentration, le sulfate de cuivre se dépose, et la liqueur décantée fournit ensuite des cristaux de chlorure cuivrique.

En abandonnant la dissolution de chlorure cuivrique à l'évaporation spontanée, on obtient de gros prismes rhombiques ; ils perdent leur eau à 200 degrés, d'après Graham ; à 100 degrés, d'après Gladstone et Vogel, ou bien à froid, en présence de l'acide sulfurique. Ils sont très déliquescents à l'air humide.

Humecté avec une très petite quantité d'eau, le chlorure cuivrique donne une solution d'un brun foncé, devenant d'un beau vert-émeraude quand on la dilue faiblement. Les dissolutions très étendues sont d'un bleu pâle.

D'après Rüdorff, la dissolution bleue contient l'hydrate CuCl,12 HO, et la dissolution verte l'hydrate CuCl,4 HO. La transformation de ces deux hydrates l'un dans l'autre a lieu lorsqu'on fait varier la concentration de la dissolution, sans en changer la température; elle se manifeste par le changement de couleur. M. de Coppet a montré que ce changement de coloration a encore lieu quand, sans modifier la concentration de la liqueur, on élève ou on abaisse suffisamment la température. Une dissolution de 60 parties de CuCl dans 100 parties d'eau, préparée à froid, est d'un vert pur à 21°,5 C., légèrement bleuâtre à zéro, d'un bleu franc à 23 degrés. Une dissolution à 40 pour 100, verte à 21°5,

(1) *Moniteur scientifique* (1883), p. 683.

devient bleu-vert à zéro, et se congèle à —14°,5, en prenant une couleur bleu-verdâtre. Une dissolution à 14,5 pour 100 est bleue à 10°,5; chauffée à 50 degrés, elle devient verte. Les dissolutions plus étendues se colorent de même en vert par l'action de la chaleur. Ces divers changements de coloration ne se produisent d'ordinaire qu'au bout d'un certain temps.

L'addition de l'acide chlorhydrique à la dissolution concentrée la colore en jaune; cette nuance vire au bleu en présence d'une grande quantité d'eau. L'acide sulfurique la colore en brun.

Le phosphore donne un précipité de chlorure cuivreux dans les dissolutions de chlorure cuivrique: il se forme en même temps de l'acide phosphorique. Le mercure, l'argent, le protochlorure d'étain, agissent de même. Le sucre réduit aussi ces dissolutions avec formation de protochlorure, qui reste partiellement dissous dans l'acide chlorhydrique formé. L'oxyde ferreux exerce une action réductrice analogue :

$$2CuCl + 3FeO = Cu^2Cl + FeCl + Fe^2O^3.$$

En présence d'un excès d'oxyde ferreux, tout le cuivre est réduit à l'état métallique. Le cuivre ainsi précipité possède une belle couleur rouge, et recouvre les parois du vase sous forme d'une couche miroitante (Sterry-Hunt) :

$$2CuCl + 6FeO = 2Fe^2O^3 + 2FeCl + Cu^2.$$

Chlorures doubles de cuivre et d'ammoniaque. — Les combinaisons de chlorure cuivrique avec l'ammoniaque seront décrites avec les autres bases ammoniacales du cuivre. Nous ne parlerons ici que des chlorures doubles ammoniacaux.

1° On sature 1 partie d'acide chlorhydrique avec de l'ammoniaque, et 2 parties du même acide avec du carbonate cuivrique; le mélange des deux liquides laisse déposer de beaux cristaux d'un bleu-verdâtre, ayant pour formule :

$$AzH^4Cl,2CuCl,4HO$$ (1).
(Hautz.)

2° Graham et Mitscherlich ont obtenu un second sel contenant :

$$AzH^4Cl,CuCl,2HO.$$

On le prépare :

1° En faisant une dissolution concentrée de 1 équivalent de chlorure cuivrique et de 2 équivalents de sel ammoniac, et laissant cristalliser; 2° en saturant une solution de chlorure cuivrique avec de l'ammoniaque, et en faisant évaporer la liqueur filtrée (Cap et Henry) (2).

(1) *Annales pharmaceutiques*, t. LXVI, p. 280.
(2) *Journal de pharmacie*, t. XXIII, p. 617.

Ce sel cristallise en octaèdres quadratiques, isomorphes avec le sel de potassium correspondant, d'une couleur bleue, ou quelquefois verdâtre. Sa densité varie de 1,789 à 1,977. Chauffé à 110-120 degrés, il perd toute son eau de cristallisation. A plus haute température, il se décompose en donnant des vapeurs d'acide chlorhydrique et de sel ammoniac. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Chlorure double de cuivre et de sodium (KCl,CuCl,2HO). — Ce sel s'obtient facilement en chauffant une dissolution concentrée d'un mélange de sel ammoniac et de chlorure cuivrique. Il cristallise en octaèdres quadratiques (Mitscherlich), ou en pyramides à six faces (Jacquelin), isomorphes avec le chlorure ammoniacal décrit ci-dessus. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. D'après M. Déhérain, le chlorure double est décomposé par le bichlorure d'étain :

$$SnCl^2 + CuCl,KCl = SnCl^2,KCl + CuCl.$$

Le sel double d'étain formé dans cette réaction cristallise en octaèdres (1).

OXYCHLORURES DE CUIVRE

On en connaît quatre, formés par l'union de 1 équivalent de chlorure cuivrique, avec 2, 3, 4, 6 équivalents d'oxyde de cuivre.

A. — CuCl, 2 CuO. — On précipite incomplètement par la potasse une solution de chlorure cuivrique (environ les trois cinquièmes); il reste en dissolution un sel double de chlorure cuivrique et de chlorure de potassium, et il se forme un précipité d'un bleu-gris, qui, lavé et desséché jusqu'à ce qu'il devienne noir, correspond à la formule CuCl, 2 CuO. — Humecté d'eau, ce composé s'y combine en s'échauffant et en prenant une couleur verte ; l'hydrate formé, desséché dans le vide à 38 degrés, a pour composition :

$$CuCl,2\,CuO,2\,HO.$$

Il perd entièrement son eau à 260 degrés. Si on le chauffe seulement à 138 degrés, il reste une poudre d'un brun chocolat, retenant un équivalent d'eau : CuCl, 2 CuO,HO (Kane).

B. — CuCl,3 CuO. — Ce sel s'obtient à l'état anhydre, en desséchant avec précaution l'un des hydrates correspondants. Ces hydrates sont assez nombreux; on en connaît à 3, 4, 6, 7 et 9 équivalents d'eau.

Le minéral connu sous le nom d'*atakamite* est un oxychlorure hydraté; il a pour composition CuCl, 3 CuO, 4 HO.

M. Debray a obtenu l'*atakamite* artificielle, en chauffant quelques heures, vers 200 degrés, de l'azotate tribasique de cuivre insoluble avec une dissolution

(1) *Bulletin de la Société chimique* (1859), p. 85.

concentrée de sel marin, ou bien en chauffant à 100 degrés le sulfate de cuivre ammoniacal, avec un excès d'une dissolution concentrée de sel marin.

Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux droits de 112° 20′, d'une couleur vert pâle. Il est insoluble dans l'eau, et se dissout facilement dans les acides. Desséché avec précaution, il perd son eau, et donne une masse noire visqueuse qui semble un mélange de chlorure cuivrique fondu et d'oxyde de cuivre. Ce fait tient à ce que la formation de l'oxychlorure de cuivre anhydre ne dégage que très peu de chaleur (Berthelot).

Quant à l'atakamite cristallisée, sa chaleur de formation est, d'après M. Berthelot, de $13^{cal},0$.

L'association de l'eau avec le chlorure de cuivre et l'oxyde de cuivre donne lieu à une perte d'énergie, représentée par $11^{cal},5$ avec ces corps séparés, et $10^{cal},9$ avec les mêmes corps déjà associés ; l'eau est donc le lien principal du système complexe formé par l'oxychlorure.

La chaleur considérable de formation de l'atakamite explique la production de ce composé dans une foule de circonstances. C'est ainsi qu'il suffit d'ajouter 3 équivalents de potasse à une dissolution renfermant 4 équivalents de chlorure de cuivre, pour précipiter la totalité du cuivre à l'état d'atakamite. L'échauffement, ou la présence d'un sel étranger pourront de même, grâce à l'énergie dégagée par la formation de l'oxychlorure, fournir le travail nécessaire à la dissociation du chlorure cuivrique et à la formation d'un peu de chlorure anhydre, et donner par suite naissance à l'atakamite (Berthelot).

Les sels qui déterminent ainsi ce précipité d'atakamite dans les solutions cuivriques sont : les acétates de potassium, de sodium, d'ammonium, de baryum, de calcium, de magnésium, de manganèse, de nickel, de cobalt, de zinc et de cadmium. Inversement, les dissolutions des chlorures de ces métaux chauffés avec l'acétate de cuivre donnent de même un précipité d'atakamite (Casselmann).

Berthier a trouvé que les atakamites de Colija contiennent 21,75 d'eau, ce qui correspond à l'hydrate CuCl, 3 CuO, 6 HO. Les analyses de Field ont confirmé la formule de Berthier.

L'atakamite desséchée, puis chauffée à une température élevée, dégage de l'oxygène et se transforme en oxychlorure cuivreux (Proust) :

$$3\,CuO,CuCl = 2\,CuO,Cu^2Cl + O.$$

En précipitant incomplètement par l'ammoniaque une dissolution bouillante de 1 équivalent de sulfate de cuivre et 2 équivalents de sel marin, il se forme un précipité bleu-verdâtre se déshydratant à 250 degrés en devenant noir. C'est un hydrate d'oxychlorure ayant pour composition $(3CuOCuCl)^2,7\,HO$. En remplaçant l'ammoniaque par la potasse on obtient l'hydrate :

$$7\,CuO,2\,CuCl,9\,HO.$$

(Reindel.)

D'après Tuettschew, l'oxyde de cuivre obtenu par précipitation, chauffé avec une solution de chlorhydrate d'ammoniaque, devient vert. En évaporant à sec,

et reprenant le résidu par l'eau, il reste une poudre vert-pomme, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque, ayant pour composition :

$$2(CuCl,3CuO) + 9HO.$$

L'oxychlorure tribasique est employé en peinture sous le nom de *vert de Brunswick*. On le prépare industriellement en abandonnant à l'air des rognures de cuivre humectées d'acide chlorhydrique ou de sel ammoniac. Le cuivre se recouvre d'une couche d'oxychlorure, qu'on enlève par des lavages à l'eau.

C. — CuCl, 4 CuO. — En décomposant le bichlorure de cuivre ammoniacal $CuCl, 2AzH^3$ par un excès d'eau, il reste une poudre bleu-verdâtre devenant brune par la dessiccation. C'est l'hydrate 4 CuO,CuCl, 6 HO (Kane).

L'équation suivante rend compte de sa formation :

$$6(2AzH^3,CuCl) + 4HO = 8AzH^4Cl + 4AzH^3,CuCl + CuCl,4CuO.$$

D. — CuCl,6 CuO,9 HO. — Cet hydrate a été obtenu par Neumann, en faisant bouillir le chlorure double d'ammoniaque et de cuivre avec de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci ne lui enlève plus de chlorhydrate d'ammoniaque. C'est une poudre verte qui noircit quand on la dessèche. Elle est légèrement soluble dans l'acide acétique.

BROMURE CUIVREUX

Modes de formation. — En introduisant une feuille de cuivre dans un petit matras, chauffant au rouge sombre, et y laissant tomber du brome goutte à goutte, ce dernier se combine au cuivre avec incandescence (1). On redissout la masse fondue dans de l'acide bromhydrique aqueux, qui s'empare du cuivre non combiné, et on précipite le bromure cuivreux par l'eau (Lœwig). On peut encore l'obtenir en calcinant le bromure cuivrique (Rammelsberg).

Le bromure cuivreux fondu se prend, par le refroidissement, en une masse d'un gris-verdâtre, à cassure cristalline. En plaques minces, il est translucide. Sa densité est de 4,72. Fortement chauffé dans un tube, il fond sans se décomposer; mais au contact de l'air dans un creuset, il se volatilise en donnant des vapeurs qui colorent la flamme en vert, et il reste dans le creuset de l'oxyde de cuivre (Berthelot).

Le bromure cuivreux est insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque, l'acide chlorhydrique et bromhydrique. L'acide sulfurique et l'acide acétique sont sans action sur lui. L'acide nitrique l'attaque avec dégagement de vapeurs nitreuses. La solution du bromure cuivreux dans l'acide bromhydrique est décomposée par le sulfate de fer, avec formation d'un dépôt de cuivre (Löwig):

$$Cu^2Br^2 + 3FeO,SO^3 = 2Cu + Fe^2O^3 3SO^3 + FeBr.$$

(1) Berthelot, *Annales de chimie et de physique*, t. XLIV, p. 385.

D'après Renault, une plaque de cuivre plongée dans une solution d'un bromure capable de lui céder du brome (bromure de potassium, bromure cuivrique, ferrique, etc.), se recouvre d'une couche blanche cristalline de bromure cuivreux, que la lumière solaire colore en bleu. L'hyposulfite de soude, le chlorure de sodium, dissolvent le bromure qui n'a pas subi l'action de la lumière, mais n'agissent pas sur le bromure insolé.

BROMURE CUIVRIQUE

Modes de formation. — En dissolvant l'oxyde de cuivre dans l'acide bromhydrique, ou le cuivre dans un mélange de cet acide et d'acide nitrique, on obtient une solution verte de bromure cuivrique, devenant marron par la concentration. En évaporant jusqu'à pellicule, on obtient un dépôt cristallin; par évaporation spontanée, il se forme au contraire des aiguilles d'un jaune verdâtre (Berthelot). D'après Löwig, ce sont des prismes droits rectangulaires. Ces cristaux sont déliquescents, et donnent avec l'eau une dissolution d'un vert-émeraude. En desséchant cette solution dans le vide, en présence de l'acide sulfurique, on obtient des cristaux de bromure anhydre, semblables aux cristaux d'iode. Cette dissolution, évaporée à sec et fondue à une chaleur modérée, fournit également le bromure anhydre; il a alors une couleur d'un gris métallique, semblable à la plombagine.

Chauffé au rouge, le bromure cuivrique perd la moitié de son brome et se transforme en bromure cuivreux. Il donne avec l'ammoniaque des bases qui sont décrites plus loin.

Oxybromure. — En précipitant incomplètement par l'ammoniaque une dissolution aqueuse de bromure cuivrique, on obtient un précipité bleu pâle qui se déshydrate aisément, et se transforme par la calcination en une masse grise d'oxybromure de cuivre.

Balard, en agitant l'oxyde de cuivre avec de l'eau bromée, a obtenu un corps vert-olive, insoluble dans l'eau. C'est probablement un mélange d'hypobromite et d'oxybromure de cuivre. L'ammoniaque le décompose avec dégagement d'azote; les acides en dégagent du brome. Chauffé à 100 degrés, il donne de l'oxybromure en perdant de l'oxygène, du brome et de l'eau.

IODURE CUIVREUX

Modes de formation. — On l'obtient : 1° en chauffant de l'iode avec du cuivre très divisé, ou en plongeant une lame de cuivre dans une solution d'iode (Renault). Les cristaux formés sont peu altérables à la lumière; 2° en dissolvant le cuivre dans l'acide iodhydrique concentré (H. Rose); 3° en précipitant la solution du chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique, par l'iodure de

potassium ; 4° en précipitant le sulfate de cuivre par l'iodure de potassium ; la moitié de l'iode est mise en liberté, on s'en débarrasse par l'alcool :

$$2\,CuO,SO^3 + 2\,KI = 2\,KO,SO^3 + Cu^2I + I.$$

Pour éviter la formation d'iode libre, il vaut mieux opérer la précipitation en présence d'acide sulfureux (Duflos), ou de sulfate ferreux (Soubeiran) :

$$2\,CuO,SO^3 + 2\,FeO,SO^3 + KI = KO,SO^3 + Fe^2O^3,3\,SO^3 + Cu^2I.$$

5° Becquerel l'a obtenu cristallisé par l'électrolyse. Meusel, en faisant agir l'acide iodhydrique contenant de l'iode libre, sur le cuivre, ou mieux, par l'action de l'acide iodhydrique sur le sulfure cuivreux, a obtenu des tétraèdres d'un jaune-verdâtre clair, devenant plus foncés à la lumière (1).

L'iodure cuivreux est une poudre grise, contenant un équivalent d'eau. Sa densité est de 4,41. Chauffé, il perd son eau de cristallisation, puis fond en une masse brune, donnant une poudre verdâtre. L'hydrogène ne le décompose pas au rouge. Le peroxyde de manganèse, l'acide nitrique, l'acide sulfurique, l'attaquent en donnant de l'iode et de l'oxyde cuivrique. Bouilli avec de l'eau et du zinc, de l'étain ou du fer, il donne du cuivre métallique et un iodure (Berthelot).

Les alcalis et les carbonates alcalins en séparent de l'oxydule de cuivre, en se transformant en iodures. Les terres alcalines ainsi que l'alumine sont sans action sur lui.

L'iodure cuivreux, insolé ou non, est insoluble dans les solutions de sel marin, de sulfite de soude, de bromure de potassium et de sel ammoniac ; mais il se dissout dans l'ammoniaque, l'hyposulfite de soude, le cyanure de potassium et les acides minéraux étendus (Renault).

L'iodure cuivreux forme des bases avec l'ammoniaque (voy. p. 112).

Il existe une combinaison d'iodure cuivreux et d'iodure mercureux, connue sous le nom d'*iodomercurate cuivreux*. On en trouvera la description à l'article consacré au *mercure*.

IODURE CUIVRIQUE

M. Jörgensen a vu que l'iodure cuivreux, après une digestion prolongée, à la température de 30 degrés, avec une solution alcoolique d'iode, finit par s'y dissoudre. Pour 9 équivalents d'iode contenus dans la teinture alcoolique, il se dissout un équivalent d'iodure cuivreux. L'eau ne trouble point cette dissolution, mais l'iodure de potassium en précipite de l'iodure cuivreux. Agitée avec du mercure, elle donne de l'iodure mercureux, et la liqueur filtrée, qui est colorée en vert, laisse déposer des prismes rouges d'iodomercurate cuivreux.

(1) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. III, p. 123.

Cette solution brune, traitée par l'ammoniaque, donne des bases ammoniacales (voy. p. 112).

FLUORURE CUIVREUX (Cu^2Fl)

Quand on verse de l'acide fluorhydrique aqueux sur de l'hydrate cuivreux, celui-ci prend à l'instant même la couleur du cuivre métallique. Ce changement de coloration est dû à la formation de fluorure cuivreux. Pour éviter qu'il ne s'oxyde, il faut se hâter de le laver à l'alcool, l'essorer entre des doubles de papier et le sécher. C'est un corps rouge. Il fond en se colorant en noir; mais il reprend sa couleur primitive par le refroidissement.

A l'état sec, il est inaltérable à l'air ; humide, il jaunit rapidement par suite de sa transformation en oxydule et en fluorure cuivrique :

$$2\,Cu^2Fl + O = 2\,CuFl + Cu^2O.$$

Par une exposition prolongée à l'air, ce mélange subit une oxydation plus profonde, et donne un fluorure cuivrique basique de couleur verte :

$$2\,CuFl + Cu^2O + O = 2\,(CuO,CuFl).$$

Le fluorure cuivreux est insoluble dans l'eau et dans l'acide fluorhydrique aqueux. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique, en donnant une dissolution noire ; l'addition d'eau en précipite une poudre blanche, qui se colore bientôt en rose.

FLUORURE CUIVRIQUE ($CuFl + 2\,HO$)

On l'obtient en dissolvant l'oxyde ou le carbonate cuivrique dans un excès d'acide fluorhydrique, et évaporant la liqueur bleue. Il reste une croûte cristalline bleue, composée de cristaux mal définis, contenant 2 équivalents d'eau de cristallisation. Ce sel est très soluble dans une petite quantité d'eau froide. En ajoutant un excès d'eau et en chauffant la dissolution, il se forme un sel basique (Berzelius).

Oxyfluorure. — Ce sel basique constitue une poudre verte, insoluble dans l'eau, ayant pour composition $CuO,CuFl,HO$. Il se forme, comme on vient de le voir, par l'action de l'eau sur le fluorure cuivrique. On l'obtient encore en ajoutant un excès de carbonate de cuivre à une solution d'acide fluorhydrique, et chauffant quelque temps le mélange (Berzelius).

FLUORURES DOUBLES

Le fluorure cuivrique donne des combinaisons cristallisées avec les fluorures de potassium, d'aluminium, de bore, de silicium, de titane, de zircone, de tantale et de niobium.

Fluorure cuprico-potassique (KFl,CuF). — Ce sel est en cristaux grenus, d'un bleu-verdâtre pâle, très solubles dans l'eau.

Fluorure cuprico-aluminique (Al^2F^3,CuF). — Il cristallise en prismes d'un bleu-verdâtre pâle, se dissolvant lentement dans l'eau. L'ammoniaque en précipite une combinaison d'alumine et d'oxyde cuivrique (Berzelius).

Fluorure borico-cuivrique (BoF^3,CuF). — On le prépare en précipitant le fluorure double de bore et de baryum par le sulfate de cuivre, filtrant et évaporant la liqueur. Il cristallise en aiguilles, d'une couleur bleu clair, très hygrométriques.

Fluorure titanico-cuivrique (CuF,TiF^2,4HO). — Il cristallise en aiguilles ou en tables monocliniques (Marignac). Il est très soluble dans l'eau, qui le décompose partiellement. On le prépare en mêlant les dissolutions des deux sels.

Fluorure de cuivre, de titane et d'ammonium [$(CuF,TiF)^2$,AzH^4F,8HO]. — On prépare ce composé en ajoutant du fluorure d'ammonium à la dissolution du sel précédent. Par l'évaporation spontanée, on obtient des cristaux quadratiques, efflorescents, entièrement solubles dans l'eau froide (Marignac).

Fluorure de cuivre, de titane et de potassium [$(CuFl, TiF)^2$,KF,8HO]. — Beaux cristaux bleus, semblables aux précédents, très peu solubles (Marignac).

Fluosilicate cuivreux (Cu^2F,SiF). — On l'obtient en dissolvant l'oxydule de cuivre dans l'acide fluosilicique. C'est une poudre rouge, insoluble, tout à fait semblable au fluorure cuivreux, et se comportant de même quand on l'expose à l'air à l'état humide. Sous l'action de la chaleur, il fond, puis se décompose en dégageant du fluorure de silicium.

Fluosilicate cuivrique (CuFl,SiF). — On ne le connaît pas à l'état anhydre, mais on a décrit deux hydrates contenant : l'un 4, l'autre 6 équivalents d'eau de cristallisation :

1° CuF,SiF,4HO. — Cristaux monocliniques ; ils se décomposent par la chaleur en un résidu d'oxyfluorure de cuivre.

2° CuF,SiF,6HO. — Il s'obtient en dissolvant l'hydrate cuivrique dans l'acide hydrofluosilicique. Par l'évaporation spontanée, la liqueur laisse déposer des

cristaux bleus, affectant la forme de rhomboèdres ou de prismes hexaèdres (Berzelius).

On le prépare encore : en introduisant dans de l'alcool silicé de l'oxyde cuivrique noir, obtenu par précipitation, et lavant le produit de la réaction avec de l'alcool absolu (Knop et Wolf) (1) ; ou bien, en chauffant un équivalent de fluosilicate de baryum avec un équivalent de sulfate de cuivre, filtrant et évaporant (Stolba).

Les analyses de Marignac assignent à ce sel 6 équivalents d'eau de cristallisation, tandis que, d'après Stolba, sa composition serait représentée par la formule moins probable :

$$2(CuF,SiF^2), 13\,HO.$$

Ces cristaux appartiennent au système rhomboédrique pd_1 angles pp au sommet $=125°\ 30'$. Leur densité est égale à 2,1576 à 19 degrés. Ils se dissolvent à 17 degrés dans 0,427 partie d'eau. Peu solubles dans l'alcool concentré, ils le sont davantage dans l'alcool faible.

D'après Stolba, les cristaux qui se forment en ajoutant de l'alcool fort à la dissolution du fluosilicate dans l'alcool étendu, contiennent 5 1/2 équivalents d'eau. A 100 degrés, le sel se déshydrate complètement ; à 125 degrés, il perd un peu de fluorure de silicium.

Fluozirconates de cuivre. — M. Marignac a décrit deux fluozirconates cuivriques, dans lesquels les rapports du fluorure cuivrique et du fluorure de zirconium sont respectivement : 3 : 4 et 2 : 2 (2).

Fluozirconate sesquicuprique ($3\,CuF,2\,ZrF^2,16\,HO$). — On obtient cet hydrate en faisant dissoudre du carbonate de cuivre dans une dissolution acide de fluorure de zirconium. Il est en beaux cristaux bleus, formant des tables rhomboïdales obliques, solubles dans l'eau. Si on ajoute à la dissolution un excès de fluorure de zirconium, on obtient, à côté des cristaux de fluozirconate cuprique, des croûtes cristallines d'un bleu pâle, presque insolubles dans l'eau, qui paraissent être du fluorure de zirconium.

Fluozirconate bicuprique ($2\,CuF,ZrF^2,12\,HO$). — Il se produit facilement, quand on ajoute de l'acide fluorhydrique et du carbonate de cuivre à la dissolution du sel précédent. Il cristallise en beaux prismes rhomboïdaux obliques, d'une couleur bleue. Il est soluble dans l'eau froide. Cette dissolution se trouble par l'ébullition, en donnant un précipité de fluorure de cuivre, et laisse déposer ensuite des cristaux de fluozirconate sesquicuprique.

Fluoxyniobiate de cuivre ($NbOF^3,CuF,4\,HO$). — Marignac l'a obtenu en

(1) *Chemisches Centralblatt* (1861), p. 898.
(2) *Annales de chimie et de physique* (3), t. LX, p. 297.

octaèdres d'un beau bleu, dérivant d'un prisme rhomboïdal oblique. Ce sel est très soluble et ne perd pas d'eau par la dessiccation à 100 degrés (1).

Fluotantalate de cuivre ($TaF^5,CuF,4HO$). — Ce sel s'obtient facilement, en ajoutant de l'oxyde de cuivre à une dissolution d'acide tantalique dans un excès d'acide fluorhydrique. Il cristallise difficilement par suite de sa grande solubilité; néanmoins Marignac l'a obtenu une fois en beaux cristaux rhomboïdaux bleus. Il est déliquescent. Séché à 100 degrés, il ne perd qu'une partie de son eau; il se dégage en même temps de l'acide fluorhydrique, et le résidu ne se redissout plus complètement dans l'eau. Avant d'avoir subi cette dessiccation, les cristaux donnent, au contraire, une solution limpide (2).

Fluoxytungstate de cuivre ($CuFl^2,WO^2Fl^2,4HO$). — Il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, isomorphes avec le fluotitanate de cuivre. Chauffé au-dessus de 100 degrés, il perd de l'eau et de l'acide fluorhydrique. Une calcination prolongée à l'air le transforme en tungstate (Marignac).

SÉLÉNIURE CUIVREUX (Cu^2Se)

Ce composé existe dans la nature; c'est la *berzeline*. On le trouve en masses d'éclat métallique d'un blanc d'argent, d'une densité de 6,71.

On le prépare en chauffant au rouge le cuivre et le sélénium, ou en calcinant le séléniure cuivrique à l'abri de l'air (Berzelius). Parkman l'a obtenu en chauffant une dissolution d'un sel de cuivre, additionnée d'acide sulfureux, avec du sélénium rouge (3).

SÉLÉNIURE CUIVRIQUE ($CuSe$)

On l'obtient en traitant une dissolution de sulfate de cuivre par l'hydrogène sélénié; il se précipite des flocons noirs, qui deviennent verdâtres par la dessiccation, et prennent l'éclat métallique par le frottement. En faisant passer des vapeurs de sélénium sur du cuivre légèrement chauffé, M. Little a obtenu ce composé en masses cristallines d'une densité égale à 6,665. Au rouge, le séléniure cuivrique perd la moitié du sélénium combiné, et donne du séléniure cuivreux (Berzelius).

TELLURURES DE CUIVRE

En chauffant le cuivre et le tellure, Berzelius a obtenu une poudre rouge pâle.

(1) *Annales de chimie et de physique* (4), t. VIII, p. 42.
(2) *Ibid.* (4), t. IX, p. 274.
(3) *Répertoire de chimie pure* (1862), p. 414.

Parkman, en faisant bouillir une dissolution d'acétate de cuivre en présence de tellure précipité, a obtenu le composé Te^3Cu^2, sous forme d'une poudre noire. A froid, en présence d'acide sulfureux, l'action a déjà lieu, et il se forme un précipité noir de tellurure, TeCu.

AZOTURE DE CUIVRE (Cu^6Az)

Nous avons décrit, au début de cette étude, l'action de l'ammoniaque sur le cuivre chauffé au rouge. Dans ces conditions, le poids du cuivre n'est pas sensiblement modifié ; on ne peut donc admettre qu'il y ait eu formation d'un azoture de cuivre. Cependant le gaz ammoniac, par son passage sur le métal, se décompose en hydrogène et azote ; le cuivre, soumis à ce traitement, est devenu poreux, cassant, et sa densité est descendue à 5,5.

Ampère, Despretz expliquaient ces phénomènes, en admettant qu'il se formait un azoture qui se détruisait aussitôt.

Quoi qu'il en soit de ces hypothèses, l'existence d'une combinaison de cuivre et d'azote est aujourd'hui hors de doute. On l'obtient en chauffant l'oxyde cuivrique, obtenu par précipitation, dans un courant de gaz ammoniac sec, à la température de 265 degrés. Il se forme de l'eau et de l'azote. Une moitié de l'ammoniaque réduit d'abord l'oxyde cuivrique à l'état d'oxydule ; l'autre moitié agit ensuite sur l'oxyde cuivreux pour le convertir en azoture de cuivre. La transformation de l'oxyde n'est jamais complète, quelle que soit la durée de l'expérience.

L'azoture de cuivre est une poudre foncée, d'un vert-olive. Il se décompose, vers 300 degrés, en azote et cuivre métallique, avec production de lumière. L'azoture, préalablement débarrassé de l'oxyde qui le souille par digestion avec de l'ammoniaque, se décompose à plus basse température avec explosion (Berzelius).

L'acide chlorhydrique le décompose, en donnant du chlorure cuivreux et du chlorhydrate d'ammoniaque :

$$Cu^6Az + 4\,HCl = 3\,Cu^2Cl + AzH^4Cl.$$

Traité par le chlore, il donne du chlorure cuivrique et de l'azote. L'acide sulfurique l'attaque en dégageant des torrents d'azote. L'action de l'acide nitrique n'est pas moins énergique.

D'après Grove, par l'électrolyse d'une dissolution du sel ammoniac, il se forme au pôle négatif un dépôt brun d'azoture de cuivre (1).

ARSÉNIURE DE CUIVRE

État naturel. — On connait un arséniure de cuivre naturel ; c'est la

(1) *Philosophical Magazine*, t. XIX, p. 100.

domeykite. Elle est en nodules ou en masses compactes d'un blanc d'argent, se ternissant à l'air. Densité, 7 à 7,5. Dureté, 3 à 3,5. Elle répond à la formule Cu^3As.

On a obtenu artificiellement plusieurs combinaisons de cuivre et d'arsenic :

En chauffant au rouge vif un mélange de 1 partie de cuivre, avec 2 parties d'acide arsénieux, 2 parties de carbonate de soude desséché et 1 partie d'amidon, on obtient un alliage dur et cassant (Percy). Cette combinaison, fondue avec 4 parties de cuivre, donne un alliage d'un gris rougeâtre (Berthier).

Le *tombac*, ou cuivre blanc, se prépare en fondant un mélange de 10 parties de cuivre divisé, 20 parties d'acide arsénieux et 60 parties de flux noir. Il est gris, à cassure cristalline et très cassant. Ajouté en petites quantités aux laitons, il les blanchit, les rend plus durs et susceptibles de recevoir un beau poli. Sa composition se rapproche de la formule Cu^4As.

On comprend d'ailleurs que, par suite de la volatilité de l'arsenic, la proportion de ce dernier varie, suivant la température à laquelle on a porté l'alliage.

En précipitant une dissolution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique par une lame de cuivre, on obtient un précipité gris, qui, après avoir été chauffé dans un courant d'hydrogène, a pour composition CuAs.

En faisant passer un courant d'hydrogène arsénié sur du chlorure cuivrique anhydre, ou dans une dissolution d'un sel de cuivre, Kane a obtenu un arséniure de cuivre, Cu^3As.

PHOSPHURES DE CUIVRE

Nous avons énuméré plus haut les résultats des travaux de MM. Hampe, Ruolz, Fontenay, etc., concernant l'effet de petites quantités de phosphore sur les propriétés physiques du cuivre.

On a vu qu'il augmente la ténacité, la ductilité et la sonorité du métal, en même temps qu'il lui enlève sa porosité et permet de le couler en sable. Le cuivre et le phosphore peuvent s'unir en toutes proportions, mais ils donnent aussi naissance à des combinaisons que nous allons examiner.

Protophosphure de cuivre (Cu^2P). — Berzelius, en répandant du phosphore sur de la tournure de cuivre chauffée au rouge, a obtenu une masse cassante d'un brun clair, renfermant 20 pour 100 de phosphore. Ce phosphure, maintenu au rouge vif sous une couche de verre fondu, perd une partie de son phosphore, et laisse un résidu qui n'en contient plus que 7 pour 100.

Ces diverses proportions de phosphore ne répondent à aucune combinaison définie. La formule Cu^2P exige 32,8 pour 100 de phosphore. MM. Champion et Pellet ont réussi à préparer ce protophosphure en chauffant avec précaution, au rouge sombre, un mélange intime du phosphure de Berzelius et de phosphore rouge. On se débarrasse de l'excès de phosphore, en chauffant le produit au rouge faible dans un courant d'hydrogène. Une température trop élevée volatiliserait une partie du phosphore. Il est probable que ce corps forme la base de la poudre d'Abel pour les amorces des torpilles.

Rose a obtenu le phosphure Cu^2P sous la forme d'une poudre grise cristalline, en réduisant du phosphate dicuivrique fortement chauffé par un courant d'hydrogène.

M. Sidot a constaté que les tubes métalliques, qui se forment autour des bâtons de phosphore, plongés quelque temps dans une solution de sulfate de cuivre, sont formés de cuivre métallique et de phosphure de cuivre. La densité du phosphure ainsi obtenu est de 6,350. Il fond au rouge en perdant 10 pour 100 de son poids. En chauffant un mélange de phosphate acide de chaux, d'oxyde et de charbon, on obtient des cristaux de phosphure. Ces composés n'ont pas été analysés.

En chauffant le cuivre en présence d'un excès de phosphore dans des tubes scellés, M. Emerling a obtenu une masse métallique d'une densité de 5,14, correspondant à la formule Cu^2P.

Phosphure tricuivrique (Cu^3P). — Henri Rose l'a obtenu, en faisant passer un courant d'hydrogène phosphoré sur du chlorure cuivrique légèrement chauffé. Il se forme encore par l'action du phosphure d'hydrogène sur la dissolution d'un sel cuivrique. La composition des deux phosphures obtenus dans ces réactions est la même, mais leurs propriétés diffèrent. Le premier, chauffé au chalumeau sur du charbon, donne à la flamme une couleur phosphorique; le second ne donne rien de pareil. Le premier, chauffé fortement dans un courant d'hydrogène, perd la moitié de son phosphore. Le second se dissout dans l'acide sulfurique bouillant, en dégageant de l'acide sulfureux, et dans l'acide chlorhydrique, en donnant naissance à de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable; le premier est insoluble dans l'acide chlorhydrique. L'acide azotique transforme les deux variétés en acide phosphorique.

Bœttger a préparé une troisième variété de phosphure, Cu^3P, en faisant bouillir du phosphore blanc avec une solution de sulfate de cuivre qu'on renouvelle à mesure qu'elle s'évapore. On lave la poudre noire avec une solution de bichromate de potasse, acidulée par de l'acide sulfurique, pour enlever le phosphate basique de cuivre. Ce phosphure se dissout dans l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène phosphoré non inflammable, et formation de chlorure cuivreux. Mêlé à du cyanure de potassium pulvérisé, et additionné d'une petite quantité d'eau, il dégage de l'hydrogène phosphoré inflammable; en humectant au contraire le mélange avec de l'alcool à 80 degrés, l'hydrogène phosphoré qui prend naissance n'est plus inflammable.

Phosphure tricuivreux (Cu^6P). — Ce composé a été découvert par H. Rose, en chauffant, dans un courant d'hydrogène phosphoré, du sulfure, de l'oxyde ou du chlorure cuivreux:

$$3Cu^2Cl + PH^3 = Cu^6P + 3HCl.$$

On peut encore l'obtenir en chauffant fortement le phosphure Cu^3P dans un courant d'hydrogène, ou bien en faisant passer de la vapeur de phosphore sur du cuivre chauffé au rouge naissant. C'est une poudre noire, quand elle a été

obtenue par le premier procédé, gris d'acier quand on l'a préparée par l'une des deux dernières méthodes. Sa densité est de 6,75. Elle est presque insoluble dans l'acide chlorhydrique, très soluble dans l'acide azotique.

SILICIURE DE CUIVRE

Berzelius a obtenu le premier un siliciure de cuivre, en chauffant au rouge blanc un mélange de cuivre, de silice et de charbon.

L'étude de cette question a été reprise par Sainte-Claire Deville et Caron. Ils ont obtenu un alliage très dur, cassant, et blanc comme le bismuth, contenant 12 pour 100 de silicium, en fondant ensemble :

Fluosilicate de potasse............	3 parties
Sodium en petits fragments........	1 —
Cuivre en tournure...............	1 —

à une température suffisante pour que le bain métallique se recouvre d'une scorie très liquide. Le cuivre s'allie au silicium mis à nu, et donne un métal bleu, plus flexible que l'argent. Il sert de point de départ à la fabrication des autres alliages.

L'alliage de cuivre à 4,8 pour 100 de silicium est d'une couleur de bronze clair; il est plus dur que le bronze ordinaire, et se laisse travailler comme le fer; il est très ductile et très tenace. En général, les siliciures de cuivre deviennent d'autant plus durs, que la quantité de silicium augmente, mais ils perdent en même temps de leur ductilité.

M. Winckler a reconnu qu'une proportion de 2,5 pour 100 de silicium n'altère pas les propriétés du cuivre ; à 10 pour 100, il est déjà plus dur; à 50 pour 100, il est dur comme l'acier, mais très friable (1).

CARBURE DE CUIVRE

D'après Karsten, on peut obtenir un carbure contenant 0,2 pour 100 de carbone, en chauffant progressivement jusqu'à la température de la fusion des lames de cuivre en contact avec du noir de fumée.

Le carbure de cuivre est d'un rouge-jaunâtre; il est malléable à froid, et cassant à chaud. Sa cassure est fibreuse. Fondu à l'air, il perd une partie de son carbone.

Ces propriétés sont, comme on le voit, assez mal définies, et il y a lieu de douter qu'il existe réellement une véritable combinaison de cuivre et de carbone.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCI, p. 193.

HYDRURE DE CUIVRE (Cu^2H)

Ce composé singulier a été découvert par M. Wurtz, en faisant réagir l'acide hypophosphoreux sur un sel de cuivre.

Pour le préparer, on fait dissoudre 1 partie d'hypophosphite de baryte dans l'eau, et on en précipite complètement la baryte par l'acide sulfurique ; on ajoute à la liqueur filtrée 0,8 partie d'une solution concentrée de sulfate de cuivre. On chauffe doucement le mélange à une température un peu inférieure à 70 degrés. Il se forme d'abord un sel cuivreux, puis, par suite d'une réduction plus profonde, de l'hydrure de cuivre, qui se précipite sous la forme d'une poudre d'un brun-kermès.

A ce moment, il faut refroidir le ballon pour éviter une décomposition partielle du produit. On jette le dépôt d'hydrure de cuivre sur un filtre, et on le lave dans une atmosphère d'acide carbonique, avec de l'eau privée d'air ; enfin on le sèche rapidement entre des doubles de papier buvard.

L'hydrure de cuivre, à l'état sec, se décompose déjà vers 50 degrés. A 60 degrés, la décomposition est brusque, et peut amener la projection de la masse. Humide, il est un peu plus stable. A l'air, il se convertit en une poudre jaune d'hydrate d'oxyde cuivreux. Il s'enflamme dans le chlore. L'acide chlorhydrique en dégage de l'hydrogène, même à froid, avec une vive effervescence; il se forme en même temps du chlorure cuivrique. Le volume d'hydrogène obtenu dans ces conditions est double de celui qui se dégage par l'action de la chaleur seule :

$$Cu^2H + HCl = Cu^2Cl + H^2.$$

Il reste généralement un peu de cuivre inattaqué. On peut néanmoins obtenir une dissolution complète, en traitant par l'acide chlorhydrique le précipité d'hydrure cuivreux dans la liqueur où il s'est formé.

D'après M. Berthelot, l'hydrure de cuivre contiendrait de l'eau de constitution (1,3 pour 100), du soufre, du phosphore, et de l'oxygène en proportions variables de 1 à 4 pour 100; ce serait une sorte d'hydroxyde phosphaté de cuivre. M. Wurtz, au contraire, s'appuyant sur les analyses de M. Van der Burg, soutient que le phosphate de cuivre n'est qu'une impureté.

Ajoutons que M. Poggendorff a obtenu l'hydrure de cuivre par l'électrolyse d'une solution étendue de sulfate de cuivre, et que M. Schutzenberger a constaté sa formation dans la réaction de l'hydrosulfite de soude sur le sulfate de cuivre à froid (1).

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 122.

CHAPITRE IV

SELS OXYGÉNÉS DU CUIVRE

SULFITES DE CUIVRE

On n'a pas réussi à isoler les sulfites cuivriques ni les sulfites cuivreux. Berthier, en versant de l'acide sulfureux sur du carbonate de cuivre, a obtenu une liqueur renfermant probablement du sulfite cuivrique, mais elle se décompose spontanément en se colorant en bleu, par suite de la formation de sulfate cuivrique, et en laissant déposer un précipité écailleux rouge (1).

On ne connaît que les sulfites cuproso-cupriques ; c'est à Péan de Saint-Gilles qu'on doit surtout leur étude.

SULFITES CUIVROSO-CUIVRIQUES

Sulfite jaune [$(Cu^2OSO^2),(CuOSO^2),5\,HO$]. — En faisant passer lentement un courant d'acide sulfureux dans une dissolution d'acétate cuivrique, la liqueur se colore d'abord en vert-émeraude, puis laisse déposer un précipité floconneux, d'un jaune-verdâtre, de sulfite cuivroso-cuivrique.

Il est très soluble dans les acides sulfureux et acétique. Les oxysels cuivriques le dissolvent également en prenant une teinte d'un vert-émeraude. Avec l'ammoniaque, il donne une liqueur limpide d'un bleu intense.

La potasse le décompose, en donnant un mélange d'hydrates cuivreux et cuivrique. L'acide chlorhydrique le transforme en chlorures cuivreux et cuivrique, avec dégagement d'acide sulfureux.

Bouilli avec de l'eau pure contenant un peu d'acide sulfureux, il se change rapidement en sulfite rouge, par suite d'une simple déshydratation et d'une modification de l'état moléculaire.

Sulfite rouge [$(Cu^2OSO^2), (CuOSO^2), 2\,HO$]. — Ce sel a été découvert par Chevreul (2), en chauffant de l'oxyde ou du carbonate de cuivre avec une dissolution d'acide sulfureux :

$$4\,CuO + 3SO^2 = Cu^2OSO^2,CuOSO^2 + CuOSO^3.$$

On l'obtient encore : 1° en faisant bouillir un mélange d'un hyposulfite alcalin avec du sulfate ou de l'azotate cuivrique (Chevreul) ; 2° en faisant

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. VII (3), p. 80.
(2) *Annales de chimie* (1re série), t. LXXXIII, p. 181.

bouillir du sulfite vert d'ammoniaque et de cuivre avec de l'eau (Péan de Saint-Gilles) ; 3° en saturant une dissolution d'acétate cuivrique avec de l'acide sulfureux, jusqu'à ce que le sel vert se soit redissous, et abandonnant la liqueur à l'air ; 4° en laissant en contact, comme on l'a dit plus haut, le sulfite jaune avec l'acide sulfureux très étendu.

Le sulfite rouge est en octaèdres transparents, d'un rouge-grenat, quand il provient de l'évaporation spontanée du sulfite jaune dans l'eau chargée d'acide sulfureux. Quand on chasse l'acide sulfureux par la chaleur, il se dépose en paillettes cristallines étoilées, d'une forme particulière (Berthelot). Il perd son eau de cristallisation et son acide sulfureux au-dessus de 150 degrés. En chauffant plus fort, on obtient un résidu d'oxydule, mêlé d'un peu de sulfate cuivrique (Rammelsberg). Il est soluble dans l'acide sulfureux, l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque. La potasse le décompose en un mélange d'hydrates cuivreux et cuivrique. Chauffé avec de l'eau à 200 degrés, il donne du cuivre métallique en paillettes cristallines (Geitner) (1).

SULFITES DOUBLES

Quand on introduit un sel cuivrique dans une solution concentrée d'un sulfite alcalin, il y a réduction de l'oxyde cuivrique et formation d'un sulfite double cuivroso-alcalin. Ces sulfites doubles sont incolores et cristallisés. Les sels doubles ammoniques sont les plus stables.

Sulfites cuproso-ammoniacaux. — Cu^2OSO^2,AzH^4OSO^2. — Ce sulfite a été découvert par Rogojski, en faisant passer un courant d'acide sulfurique dans la dissolution ammoniacale du sulfite rouge de Chevreul.

On l'obtient encore : 1° En redissolvant dans le sulfate de cuivre, le précipité

(1) M. Etard, qui a repris l'étude des sulfites cuproso-cupriques, propose pour le sel de Chevreul, la formule de constitution :

$$(OH)^3S - O - Cu^2 - O - S \left\langle \begin{matrix} OH \\ O \\ OCu \end{matrix} \right\} \text{(notation atomique).}$$

Il appuie cette manière de voir sur certains faits, tels que le départ simultané de l'eau et de l'acide sulfureux à 180 degrés ; la réduction du sel, à la même température, dans un courant d'acide carbonique ou d'oxyde de carbone en un sulfite basique SO^2Cu^2CuO ; sa transformation à 180 degrés en présence du bisulfite de soude, de l'acide sulfureux, de l'eau, du cuivre métallique et de l'acide sulfurique.

Quant au sel jaune, M. Etard rejette absolument la formule de Péan de Saint-Gilles, dont les analyses ne concordent pas avec les siennes. D'après lui, le sel de Péan serait un octosulfite acide cuproso-cuprique, qui aurait pour formule de constitution :

$$S^8O^{32}Cu^2Cu''C''^8(H^8)H^2 + 21\ H^2O \text{ (notation atomique).}$$

Cette formule, d'une extrême complication, ne nous paraît pas suffisamment établie.

Pour expliquer les proportions variables du cuivre, à l'état de protosel que renferme ce composé, nous préférons admettre, avec Millon et Commaille, que l'action de l'acide sulfureux sur l'acétate de bioxyde donnerait d'abord naissance à un sulfite de bioxyde instable, dans lequel l'acide sulfureux s'oxyderait aux dépens du bioxyde de cuivre, jusqu'à l'apparition du sulfite rouge.

brun-jaunâtre qui se forme quand on mêle des dissolutions de sulfate cuivrique et de sulfate d'ammoniaque ;

2° En faisant passer un courant d'acide sulfureux dans l'eau mère du sel $Cu^2OSO^2,7AzH^4SO^2,10HO$, ou mieux en dissolvant le chlorure cuivreux dans le sulfite d'ammoniaque saturé d'acide sulfureux (Péan de Saint-Gilles) ;

3° En sursaturant par l'ammoniaque, une solution bouillante d'azotate ou de sulfate de cuivre, de manière à redissoudre tout l'oxyde ; on y ajoute alors, peu à peu, du sulfite ammonique, jusqu'à ce que la liqueur devienne incolore ; à ce moment, on acidifie par l'acide acétique, et on laisse refroidir dans un vase hermétiquement clos (Vohl).

Ce sulfite double cristallise en tables hexagonales, formées par la combinaison d'un prisme et d'un octaèdre, appartenant au système du prisme droit rhomboïdal. Il est insoluble dans l'eau froide. L'eau bouillante le décompose en sulfite d'ammoniaque et oxydule de cuivre avec dégagement d'acide sulfurique.

Arrosé d'une solution de sulfate cuivrique, il se transforme en sulfite rouge de Chevreul.

En présence de l'eau et surtout des acides qui ne le décomposent pas, tels que l'acide sulfureux, il s'oxyde facilement en donnant un sulfite cuivroso-cuivrique et du sulfite d'ammoniaque (Péan de Saint-Gilles) :

$$3(Cu^2OSO^2,AzH^4OSO^2) + O + SO^2 = 2(Cu^2OSO^2,CuOSO^2) + 3\,AzH^4OSO^2.$$

$Cu^2OSO^2,AzH^4SO^2,2HO$. — C'est l'hydrate du sel précédent. Commaille l'a obtenu en faisant passer, jusqu'à saturation, un courant d'acide sulfureux dans une dissolution ammoniacale de sulfate de cuivre, ou dans une solution ammoniacale d'acétate de cuivre, préalablement décolorée au contact de lames de cuivre. Il se forme des tables hexagonales, qu'on purifie en les redissolvant dans l'ammoniaque faible, et faisant passer dans la liqueur un courant d'acide sulfureux ; elles sont alors parfaitement incolores.

$Cu^2OSO^2,5AzH^4OSO^2,2HO$. — En redissolvant à chaud par l'ammoniaque, la bouillie cristalline du sel $Cu^2OSO^2,7AzH^4OSO^2,10HO$, on obtient un sulfite double en aiguilles jaunâtres, contenant 5 équivalents de sulfite d'ammoniaque (Svensson).

$Cu^2OSO^2,7AzH^4OSO^2,10HO$. — Ce sel se précipite sous forme de fines aiguilles, quand on traite le chlorure cuivreux par un grand excès de sulfite d'ammoniaque. En ajoutant un peu d'eau, et chauffant doucement le sel redissous, il se dépose par refroidissement sous forme de prismes à quatre pans, très volumineux (Péan de Saint-Gilles). Svensson a obtenu ce sel par l'action de l'acide sulfureux sur le sulfate cuivrique ammoniacal, ou en traitant le sulfate de cuivre ou le sulfite rouge de Chevreul par un grand excès de sulfite d'ammoniaque. Il est très soluble dans l'eau.

En faisant passer un courant d'acide sulfureux dans son eau mère, il se pro-

duit un précipité abondant du sulfite Cu^2OSO^2,AzH^4OSO^2 (Péan de Saint-Gilles).

D'après Svensson, ce sel contiendrait 14 équivalents d'eau.

($CuOSO^2,AzH^4OSO^2$) ($Cu^2OSO^2,CuOSO^2,5\,HO$). — Ce sel peut être envisagé comme formé par l'union, molécule à molécule, du sel jaune de Péan avec le sulfite double de Rogojski. Il se forme, quand on mêle deux solutions concentrées de sulfite d'ammoniaque et de sulfate cuivrique, saturées toutes les deux d'acide sulfureux. La liqueur devient verte, et, si on a employé un excès de sulfite alcalin, il se forme bientôt un dépôt abondant de paillettes lamelleuses colorées en vert clair (Péan de Saint-Gilles).

Svensson le prépare en ajoutant du sulfite d'ammoniaque à une dissolution de sulfate de cuivre, précipitée par l'ammoniaque.

Ce composé cristallise en tables prismatiques biréfringentes, appartenant au système du prisme droit rhomboïdal, insolubles dans l'eau et les acides. L'ammoniaque les dissout en se colorant en bleu; la potasse les change en oxyde jaunâtre et en dégage de l'ammoniaque.

Sulfites cuproso-potassiques. — Svensson, en traitant le carbonate de cuivre par le bisulfite de potasse, a obtenu des cristaux jaunes, groupés en étoiles, décomposables par l'eau.

Ils ont pour formule :

$$Cu^2OSO^2,3\,KOSO^2,2\,SO^2,7\,HO.$$

En employant un excès de bisulfite de potasse, on obtient des cristaux brillants, décomposables par l'eau, qui renferment :

$$Cu^2OSO^2,4\,KOSO^2,2\,SO^2,3\,HO.$$
(Svensson.)

En traitant une solution de sulfate cuivrique par le sulfite de potasse, il se forme, d'après Rammelsberg, un sel double qui contient :

$$CuOSO^2,8\,KOSO^2,16\,HO.$$

Enfin Péan de Saint-Gilles a obtenu un sel double cuivroso-cuivrique, analogue au sulfite double ammoniacal décrit plus haut, en mêlant deux dissolutions, aussi concentrées que possible, de sulfite de potasse et de nitrate cuivrique, saturées au préalable d'acide sulfureux. Il convient d'employer un équivalent de cuivre pour 2 ou 2 1/2 équivalents de potasse. Les cristaux verts appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique. Ils ont pour formule :

$$(Cu^2OSO^2,KOSO^2)\,(Cu^2OSO^2,CuOSO^2,5\,HO).$$

D'après Rogojski, en faisant bouillir une solution de sulfate de cuivre avec du

sulfite de potasse, il se forme un dépôt de cristaux rouges, semblables au sel de Chevreul; ils renferment :

$$KOSO^2,3\,Cu^2OSO^2,3\,CuOSO^2.$$

Sulfites cuproso-sodiques. — $CuOSO^2,NaOSO^2,2\,HO$. — On l'obtient, en ajoutant peu à peu une solution concentrée d'acétate de cuivre à du bisulfite de potasse, jusqu'à ce que le précipité d'abord formé ne se redissolve plus (Commaille). Il se forme encore, d'après Svensson, par l'action du bisulfite de soude sur le carbonate de cuivre, des cristaux microscopiques jaunes, décomposables par l'eau. Au contact de leur eau mère, ils se transforment en tables quadratiques incolores, renfermant :

$$Cu^2OSO^2,NaSO^2,11\,HO.$$

Ce nouvel hydrate s'obtient aussi en faisant dissoudre le sulfate rouge cuivroso-cuivrique dans le bisulfite de soude (Svensson). Il verdit à l'air ; l'acide acétique et l'acide sulfurique le colorent en rouge.

En saturant l'eau mère de l'hydrate à 11 équivalents d'eau, Svensson a obtenu de petits cristaux bleus, ayant pour formule :

$$2\,Cu^2OSO^2,3\,NaOSO^2,29\,HO$$

Ces mêmes eaux mères, concentrées et additionnées d'alcool absolu, laissent déposer, quand on les abandonne à l'abri de l'air, les aiguilles du composé :

$$Cu^2OSO^2,7\,NaOSO^2,19\,HO.$$

D'après Svensson, en versant une solution de sulfate de cuivre dans du sulfite de soude, aussi longtemps que le précipité formé d'abord se redissout, puis ajoutant de l'alcool absolu au mélange, on obtient, par évaporation dans le vide, des aiguilles jaunes, décomposables par l'eau, ayant pour composition :

$$Cu^2OSO^2,5\,NaOSO^2,38\,HO.$$

En humectant le sulfite cuivroso-cuivrique rouge avec une solution concentrée de bisulfite de soude, et laissant le mélange s'oxyder quelque temps à l'air, M. Etard a obtenu des prismes d'un beau jaune de chrome, renfermant :

$$S^{14}O^{43}Cu^{12}Na^4 + 18\,HO.$$

Traité par l'acide sulfureux, il se transforme en sel de Chevreul. Exposé au contact de l'air en présence d'un excès de bisulfite de soude, il donne des cristaux rouges ayant pour formule :

$$S^8O^{23}Cu^4Na^4,9\,HO.$$

HYPOSULFITE CUIVREUX ($Cu^2O,3S^2O^2,2HO$)

Pendant longtemps, on n'a connu que des hyposulfites doubles. Hauer a réussi à isoler l'hyposulfite cuivreux par le procédé suivant :

On verse peu à peu, dans une dissolution saturée de 2 équivalents d'hyposulfite de soude, une dissolution concentrée de sulfate de cuivre, contenant un peu moins de 1 équivalent de sel. Il se forme bientôt un dépôt d'aiguilles d'un jaune d'or, qu'on lave à l'eau, puis à l'alcool, et qu'on sèche dans le vide. En chauffant légèrement, on accélère la réaction, mais il faut avoir soin de ne pas dépasser une température de 50 degrés, sans quoi on n'obtiendrait qu'un précipité de sulfure de cuivre.

Chauffé à l'abri de l'air, l'hyposulfite cuivreux donne de l'eau, de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique, du soufre et du sulfure de cuivre, comme l'indique l'équation :

$$Cu^2O,3S^2O^2,2HO = 2CuS + S + 2SO^2 + SO^3 + 2HO.$$

Il est très soluble dans l'hyposulfite de soude et dans le sel ammoniac, avec lequel il forme un composé défini (1).

HYPOSULFITES DOUBLES

Hyposulfites cuproso-potassiques. — Rammelsberg en a décrit deux :

Quand on mêle des solutions d'hyposulfite de potasse et de sulfate ou d'acétate de cuivre, il se dépose, au bout de quelque temps, des cristaux jaunes ayant pour composition :

$$Cu^2OS^2O^2,KOS^2O^2,2HO.$$

Ce sel noircit rapidement à l'air. En présence de l'eau bouillante, il se décompose en sulfure cuivrique noir, en acide sulfureux, et en acide sulfurique.

L'addition d'alcool à une dissolution de ce composé dans l'hyposulfite de potasse en sépare une huile qui se prend bientôt en une masse cristalline de sulfite double, renfermant :

$$Cu^2OS^2O^2,3KOS^2O^2,3HO.$$

Ce sel double est très soluble dans l'eau, qui ne le décompose pas à l'ébullition. Il se dissout dans l'ammoniaque, en donnant une liqueur incolore, bleuissant à l'air.

(1) *Jahresbericht* (1854), p. 365.

Hyposulfites cuproso-sodiques. — En mélangeant des solutions froides d'hyposulfite de soude et d'acétate de cuivre, on obtient un précipité jaune, cristallin, contenant un hyposulfite double, allié à du sulfure cuivrique (Siewert). Il a pour formule, quand il est préparé à + 10 degrés :

$$Cu^2OS^2O^2,NaOS^2O^2,CuS,4HO.$$

Les acides minéraux le décomposent ; la potasse en précipite de l'oxyde cuivreux. Il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Chauffé à 100 degrés, il se décompose en sulfure cuivrique, sulfate de soude et acide sulfureux. Traité vers —10 degrés par l'acide chlorhydrique concentré, il se transforme en une poudre blanche, bleuissant à l'air, et décomposable par l'eau.

Ce sel renferme un peu de chlorure de sodium. Il contient du soufre, du cuivre et du sodium, dans les rapports équivalents $Na^3 : Cu^2 : S^6$ (Kessel).

Le sel qu'on obtient en mêlant l'hyposulfite de soude et l'acétate de cuivre à —10 degrés, n'a plus la composition du sel de Siewert (Kessel).

En ajoutant de l'alcool à la dissolution du sel de Siewert dans l'alcool, il se précipite un sel blanc ayant pour composition :

$$Cu^2OS^2O^2,3NaOS^2O^2,2HO.$$

(Lenz, Rammelsberg.)

Le sel de Lenz, dissous dans l'ammoniaque, donne à son tour un abondant précipité de cristaux d'un bleu foncé, qui renferment, d'après Peltzer :

$$Cu^2OS^2O^2,CuOS^2O^2,2NaOS^2O^2,2AzH^3.$$

Ces cristaux sont insolubles dans l'eau froide ; l'eau bouillante les décompose. La potasse en sépare de l'hydrate cuivroso-cuivrique.

Hyposulfite cuivreux et chlorure d'ammonium. — En faisant dissoudre, à chaud, l'hyposulfite cuivreux dans une solution de sel ammoniac, on obtient, par refroidissement, des aiguilles incolores, auxquelles Hauer assigne la formule :

$$AzH^4Cl,Cu^2O,CuO,3S^2O^2.$$

Chauffées à 100 degrés, elles noircissent. A une température plus élevée, elles donnent de l'ammoniaque, de l'acide sulfureux, et un résidu de sulfure de cuivre.

SULFATES DE CUIVRE

L'existence du sulfate cuivreux ne paraît pas certaine. Berzelius pensait que la poudre brune qui se forme quand on traite le cuivre par l'acide sulfurique

contient du sulfate cuivreux. Mais cette opinion ne repose pas sur des preuves suffisantes.

Le sulfate cuivrique neutre forme plusieurs hydrates, contenant 1, 2, 5, 6 et 7 équivalents d'eau. On connaît également un certain nombre de sulfates basiques.

SULFATE DE CUIVRE NEUTRE

Sel anhydre. — On l'obtient : 1° en chauffant à 230 degrés du sulfate cristallisé à 5 équivalents d'eau ; 2° en chauffant, avec de l'acide sulfurique, du sulfate de cuivre ne contenant plus qu'un équivalent d'eau (Pickering) ; 3° en faisant dissoudre le cuivre dans l'acide sulfurique concentré, décantant et laissant refroidir ; le sulfate anhydre se dépose en cristaux blancs aciculaires.

Propriétés. — Chauffé au rouge sombre, il perd la moitié de son acide ; au rouge vif, il se décompose entièrement en donnant de l'oxygène, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique anhydre (Gay-Lussac, Bussy). Le charbon le réduit au rouge, avec formation d'acide carbonique et d'acide sulfureux à volumes égaux :

$$CuO,SO^3 + C = Cu + SO^2 + CO^2.$$

A une température plus haute, le dégagement gazeux est tumultueux, et l'acide carbonique prédomine dans le mélange ; le résidu contient du sulfure de cuivre. Ce fait tient à ce que le gaz sulfureux, en présence du carbone et du cuivre métallique fortement chauffés, se décompose, par suite de la double affinité du soufre pour le cuivre et de l'oxygène pour le carbone (Gay-Lussac).

L'hydrogène, l'oxyde de carbone, réduisent également le sulfate de cuivre à l'état métallique. Chauffé doucement dans un courant d'hydrogène phosphoré, il donne de l'eau et de l'acide sulfureux, et se transforme en un mélange noir de phosphure et de sulfure de cuivre.

Le sulfate de cuivre anhydre absorbe avidement le gaz chlorhydrique en s'échauffant considérablement ; la masse brune ainsi formée dégage de l'acide chlorhydrique quand on la chauffe ; reprise par l'eau, elle donne une solution de chlorure cuivrique contenant de l'acide sulfurique libre (Kane).

Le sulfate anhydre est très avide d'eau. A l'air humide, il se transforme rapidement en hydrate à 5 équivalents d'eau. Humecté de quelques gouttes d'eau, il se délite en devenant bleu ; la chaleur dégagée est assez grande pour porter l'eau à l'ébullition ; la température peut s'élever jusqu'à 135 degrés centigrades (Graham). En faisant dissoudre 49,84 de sulfate anhydre dans 1000 d'eau, on constate une élévation de température de 3°,73. Sa grande affinité pour l'eau en a fait proposer l'emploi pour la préparation de l'alcool absolu (Casoria).

M. Desbassayns de Richemont avait annoncé qu'une solution de sulfate de cuivre dans l'acide sulfurique, en présence du bioxyde d'azote et des acides

oxygénés de l'azote ou de leurs dérivés salins, se colorait en violet. Il résulte des expériences de M. Jacquelain, que cette coloration était due à la présence d'une trace de sulfate de fer. Le sulfate de cuivre pur n'exerce, dans ces conditions, aucune action sur les composés oxygénés de l'azote, même au bout de douze heures (1).

Hydrates de sulfate de cuivre. — Vu sa grande importance, nous étudierons d'abord le sulfate à 5 équivalents d'eau.

On l'obtient :

1° En chauffant le cuivre avec de l'acide sulfurique dilué ; la réaction commence à 130 degrés, quand on emploie l'acide SO^4H,HO, et à 165, avec l'acide $SO^4H,2HO$. Les acides plus étendus n'attaquent pas le métal d'une façon appréciable (Pickering).

L'action de l'acide sulfurique sur le cuivre a lieu à la température ordinaire, mais elle exige un contact prolongé. Le cuivre, enfermé dans des tubes scellés avec une dissolution d'acide sulfureux, est attaqué à la longue ; au bout de six mois, la liqueur contient du sulfate de cuivre et, au fond du tube, se trouve un dépôt brun de sulfure de cuivre (2) :

$$2Cu + 2SO^2 = CuO,SO^3 + CuS.$$

(Barruel.)

2° On chauffe le cuivre avec un mélange d'acide sulfurique, d'acide nitrique et d'eau. Les proportions les plus avantageuses sont, d'après Anthon : 3 équivalents de cuivre, 3 équivalents d'acide sulfurique et 1 d'acide azotique (ce qui donne en poids : 32 de cuivre, 49 d'acide sulfurique, 55,7 d'acide azotique d'une densité de 1,26, et 450 d'eau). On chauffe jusqu'à ce que le cuivre soit complètement dissous, puis on décante, et on laisse refroidir. Les cristaux de sulfate de cuivre ne contiennent pas d'acide nitrique.

3° On l'obtient en grand par le grillage du sulfure. On emploie, soit le sulfure naturel, soit les mattes obtenues dans les opérations métallurgiques.

Souvent on transforme les vieilles plaques de doublage en sulfure, en les chauffant d'abord dans un four à réverbère ; quand elles ont atteint la température rouge, on ferme le registre, et on projette sur la sole une certaine quantité de soufre. On ouvre toutes les prises d'air, de façon à oxyder à basse température le sulfure formé. On soumet ensuite les feuilles à un lavage méthodique, et on recommence le traitement que nous venons de décrire.

4° Quelquefois on dissout les carbonates naturels par l'acide sulfurique, ou bien on soumet les minerais oxydés à l'action de l'acide sulfureux, de l'air et de la vapeur d'eau.

5° Une grande partie du sulfate de cuivre employé dans l'industrie provient de l'affinage des matières d'or ou d'argent.

Le sulfate de cuivre du commerce n'est pas pur ; il contient d'ordinaire du

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XIV, p. 642.
(2) *Journal de pharmacie* (1834), t. XX, p. 13.

sulfate de fer. Pour le purifier, on commence par peroxyder le fer, et on évapore la dissolution à siccité ; le fer se transforme en grande partie en sulfate de peroxyde insoluble. On reprend par l'eau, et on fait bouillir la liqueur avec un peu d'hydrate d'oxyde de cuivre, afin d'éliminer les dernières traces d'oxyde de fer.

Propriétés. — Le sulfate de cuivre à 5 équivalents d'eau cristallise en prismes doublement obliques de 123°10′ ; les faces font entre elles des angles de 109°32′, 128°37′ et 124°2′ (Haüy).

Densité : 2,274 (Kopp) ; 2,242 à 2,290 (Playfair et Joule) ; 2,302 (Buignet) ; 2,286 (Filhol).

Brandes et Firnhaber ont publié le tableau suivant, représentant le coefficient de solubilité du sel dans l'eau :

Température.	Quantité d'eau à 1° que dissout 1 partie de $CuO,SO^3,5HO$.
—	—
4	3,32
19	2,71
31	1,84
37,5	1,7
50	1,14
62,5	1,27 (?)
75	1,07
87	0,75
100	0,55
104	0,47

D'après Poggiale, 100 parties d'eau dissolvent à diverses températ .res :

Température.	Sel anhydre.	Sel cristallisé
—	—	—
0	18,20	31,61
10	20,92	36,95
20	23,55	42,31
30	26,63	48,81
40	30,29	56,90
50	34,14	65,83
60	38,83	77,39
70	45,06	94,00
80	53,15	118,03
90	64,23	156,44
100	75,25	203,32

Une solution saturée de sulfate de cuivre se congèle à — 2 degrés (Rüdorf).

D'après Michel et Krafft, une solution saturée à 15 degrés a pour densité 1185,913, et contient par litre 294,941 de sel et 890,972 d'eau. Pour augmenter la densité de la solution de 100, il faut par litre 158gr,645. La densité d'une solution, contenant par litre 170gr,212 de sulfate cristallisé et 937,079 d'eau, est égale à 1107,291 à 15 degrés. Un litre de cette dissolution contient en volume 74,458 de sel et 937,079 d'eau ; la différence entre le volume des composants et celui de la dissolution est donc + 11,537. L'angle de solubilité est 57,47.

Voici, d'après Gerlach, un tableau donnant les densités à 15 degrés des solutions, et leur richesse en sulfate cuivrique :

Densités.	Proportions de $CuOSO^3,5HO$.
—	—
1,0126	2
1,0254	4
1,0384	6
1,0516	8
1,0649	10
1,0785	12
1,0923	14
1,1063	16
1,1208	18
1,1354	20
1,1501	22
1,1659	24

Le sulfate de cuivre est insoluble dans l'alcool absolu ; 100 parties d'alcool à 40 degrés en dissolvent 0,25. La glycérine en dissout 30 pour 100 de son poids. L'acide acétique cristallisable le précipite entièrement de ses solutions aqueuses (Persoz).

Les cristaux de sulfate de cuivre, exposés à l'air sec, s'effleurissent en perdant deux molécules d'eau. Chauffés longtemps à 100 degrés, ils perdent encore deux autres molécules d'eau, mais ils ne deviennent anhydres qu'à une température beaucoup plus élevée (230 degrés environ). Séchés dans le vide, ils donnent, suivant la température, l'un des deux hydrates :

$$CuOSO^3,HO \qquad CuOSO^3,2HO.$$

Le sulfate de cuivre hydraté se dissout dans l'acide chlorhydrique, avec production de froid ; cette dissolution soumise à l'évaporation laisse déposer des cristaux de chlorure cuivrique. Le sel en poudre absorbe le gaz chlorhydrique, avec dégagement de chaleur et mise en liberté de l'eau de cristallisation ; il se transforme ainsi en une masse verte, devenant brune quand on la chauffe (Kane).

M. Boussingault a constaté que le sulfate de cuivre et le chlorure de sodium se décomposent réciproquement. En broyant un mélange de ces deux sels, il a obtenu une masse vert-pomme, à laquelle l'alcool enlève du chlorure cuivrique (1). Le sel ammoniac, les azotates alcalins, agissent d'une façon analogue, et donnent un sel double, en même temps qu'il se forme du chlorure ou de l'azotate cuivrique.

Les dissolutions de sulfate de cuivre, traitées par les alcalis en quantité suffisante pour saturer exactement l'acide, donnent naissance à des précipités de sulfates basiques.

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. LI, p. 350

Hydrate $CuOSO^3,HO$. — On l'obtient en séchant le sel précédent à 100 degrés, ou bien dans le vide à 38 degrés. Il est blanc-verdâtre. Il devient anhydre entre 221 et 243 degrés. La dissolution de 55,72 parties de cet hydrate dans 1000 parties d'eau, donne une élévation de température de 2°,14 (Graham).

$CuO,SO^3,2HO$. — En abandonnant le sulfate de cuivre ordinaire, dans le vide, pendant une semaine, à la température de 20 degrés, on obtient l'hydrate à 2 équivalents d'eau (Graham).

$CuO,SO^3,3HO$. — Cet hydrate prend naissance quand on place des cristaux de vitriol bleu dans l'air sec, à une température de 25 à 30 degrés. C'est une poudre bleuâtre, amorphe, qui ne perd plus d'eau dans le vide sec, tandis que dans les mêmes conditions l'hydrate primitif perd 4 équivalents d'eau. En présence de l'eau, elle s'y combine avec dégagement de chaleur, pour régénérer le sulfate de cuivre cristallisé.

$CuOSO^3,6HO$ et $CuOSO^3,7HO$. — Ces deux hydrates ont été découverts par M. Lecoq de Boisbaudran.

L'hydrate à 6 équivalents d'eau s'obtient en filtrant à chaud une solution sursaturée de sulfate de cuivre, ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique, et touchant la surface de la liqueur refroidie avec une baguette humide, frottée sur du sulfate de nickel ordinaire. On voit bientôt se déposer une foule de petites pyramides ou d'octaèdres tronqués parallèlement à la base, très limpides, mais qui deviennent opaques, soit spontanément, soit dès qu'on les retire de la dissolution.

Quand les cristaux ont subi cette modification, leur hydratation n'est plus la même. Il suffit d'une trace de sulfate de cuivre cristallisé ordinaire pour provoquer cette transformation.

L'hydrate à 7 équivalents d'eau cristallise en prismes clinorhombiques; il se forme au contact des cristaux de sulfate de fer, dans les dissolutions qui ont déjà laissé déposer l'hydrate précédent. La présence du sulfate de cuivre à 5 équivalents d'eau détruit ce sel encore plus rapidement que le précédent.

SULFATES DE CUIVRE BASIQUES

Ce sont des combinaisons de sulfate de cuivre avec l'oxyde cuivrique.

Sulfate monobasique ($CuOSO^3,CuO$). — Roucher l'a obtenu en chauffant plusieurs heures au rouge sombre, dans un creuset de platine, des cristaux de sulfate de cuivre. C'est une poudre amorphe, d'une couleur jaune-orange, inaltérable à l'air sec. A l'air humide, elle s'hydrate, en donnant le composé $CuOSO^3,5CuO,5HO$. L'eau froide la transforme en sulfate tribasique, l'eau bouillante en sulfate bibasique (1).

$2(CuOSO^3),3CuO,5HO$. — Reindel l'a obtenu en précipitant incomplètement une solution de sulfate cuivrique par l'ammoniaque. D'après Roucher, il se

(1) *Journal de pharmacie* (3), t. XXXVII, p. 249.

forme, mêlé à du sulfate neutre de cuivre, quand on abandonne le sous-sel $CuOSO^3,CuO$ à l'air humide. C'est une poudre d'un bleu-verdâtre, qui ne se décompose qu'au-dessus de 270 degrés.

Sulfate bibasique ($CuOSO^3,2CuO,2HO$). — On l'obtient : 1° en faisant bouillir avec de l'eau un mélange de 2 équivalents de sulfate de cuivre et de 1 équivalent d'oxyde de zinc (Brunner, Reindel) ; 2° en précipitant incomplètement une dissolution bouillante de sulfate de cuivre par le carbonate de soude, le sesquicarbonate d'ammoniaque ou l'hydrocarbonate de magnésie (Reindel) ; 3° en faisant bouillir avec de l'eau le sel triple provenant de l'action du sulfate de potasse sur le sulfate de cuivre (Persoz) ; 4° par l'action de l'eau bouillante sur le sous-sulfate $CuOSO^3,CuO$ (Roucher). C'est une poudre verdâtre, qui résiste à une température de 270 degrés.

M. Steinman, en chauffant pendant trente minutes, à une température de 240-250 degrés, une solution saturée à froid de sulfate de cuivre, a obtenu un sulfate basique vert :

$$2(CuOSO^3),4CuO,3HO.$$

Ce sel est insoluble dans l'eau, très soluble dans les acides. Il ne diffère du sulfate bibasique de Roucher que par un 1/2 équivalent d'eau.

$2(CuOSO^3),5CuO,7HO$. — D'après Reindel, en versant de la potasse caustique dans une dissolution de sulfate de cuivre chauffée vers 50 degrés, il se précipite des flocons noirs, qui se transforment bientôt en une poudre bleu-verdâtre de sulfate basique.

D'après Kühn, le précipité qui se forme à l'air dans une solution de sulfate cuivrique contenant un excès d'ammoniaque, a la même composition. C'est une poudre verdâtre ; elle perd un peu d'eau hygrométrique à 120 degrés, et 2 équivalents d'eau de cristallisation à 250 degrés. A une température plus élevée, elle se décompose, et cède alors à l'eau du sulfate de cuivre neutre.

Sulfate tribasique ($CuOSO^3,3CuO,5HO$). — Smith l'a obtenu en traitant une solution étendue de sulfate de cuivre par la potasse en très léger excès, de manière que la liqueur devienne à peine alcaline. Chauffé à 200 degrés, il perd une molécule d'eau en devenant vert ; à une température plus élevée, il devient anhydre. Humecté d'eau, il n'en reprend que 3 molécules en donnant un hydrate vert, ayant pour composition $CuOSO^3,3(CuO,HO)$; Boucher a obtenu un produit identique en traitant le sous-sulfate $CuOSO^3,3CuO$ par l'eau froide.

En chauffant longtemps à l'ébullition du sulfate de cuivre ammoniacal, il se forme un hydrate $CuOSO^3,3CuO,HO$, qui perd une molécule d'eau quand on le chauffe à 240 degrés.

On obtient encore le même composé, en mêlant des dissolutions contenant 4 équivalents de sulfate de cuivre, et 6 équivalents de potasse caustique (Kühn), ou bien en décomposant, par une grande quantité d'eau, la poudre d'une couleur vert-pomme, qu'on obtient en chauffant doucement le sulfate de cuivre ammoniacal (Kane).

La *langite* naturelle présente la même composition que cet hydrate.

Brochantite [$2(CuO,SO^3) + 5(CuO,HO)$]. — On la trouve au Mexique, au Chili. Elle cristallise en prismes rhomboïdaux droits de 104°32′, d'une couleur vert-émeraude. Densité, 3,87 à 3,90.

M. Becquerel l'a reproduite avec sa forme cristalline, en mettant en contact, pendant plusieurs mois, une dissolution de sulfate de cuivre avec un morceau de carbonate de chaux. D'après Reindel, en chauffant le sous-sulfate $2(CuOSO^3),5\,CuO,7\,HO$, à 250 degrés, on obtient une poudre d'un vert pâle, ayant la composition de la brochantite. En faisant bouillir longtemps de l'oxyde cuivrique, obtenu par précipitation, avec une dissolution de sulfate d'ammoniaque, évaporant à sec et reprenant par l'eau, il reste une poudre vert-pomme de brochantite (Tuttschew).

$2(CuO,SO^3),6\,CuO,7\,HO$. — D'après Casselmann, cet hydrate se forme dans des circonstances analogues à celles qui donnent naissance à l'atakamite, c'est-à-dire en chauffant une dissolution de sulfate de cuivre avec les acétates de potasse de soude, d'ammoniaque, de manganèse, de nickel, de cobalt, de zinc et de cadmium. Il suffit d'une trace d'acétate de soude pour troubler la solution cuivrique.

Réciproquement on obtient un précipité d'une composition identique, en faisant bouillir l'un des sulfates des métaux précédents avec une dissolution d'acétate de cuivre.

Un procédé de préparation encore plus facile consiste à porter à l'ébullition une dissolution d'un mélange d'acétate et de sulfate de cuivre.

C'est une poudre d'un vert clair, soluble dans l'acide acétique et les acides minéraux étendus. Chauffée avec une dissolution d'acétate de soude, elle se transforme peu à peu en oxyde cuivrique noir (1).

Sulfate quadribasique ($CuOSO^3,4\,CuO,5\,HO$). — Smith l'a obtenu en traitant le sulfate de cuivre par un léger excès de potasse. C'est une poudre bleue très altérable.

Sulfate heptabasique ($CuOSO^3,7\,CuO,12\,HO$). — Il se forme, d'après Kane, quand on ajoute à une solution de sulfate cuivrique une quantité de potasse suffisante pour précipiter tout l'oxyde de cuivre. Il est coloré en vert-pré. Il perd la moitié de son eau à 150 degrés, et le reste à 260 degrés, en donnant une poudre brune, qui, en présence de l'eau, s'y combine avec élévation de température en reformant l'hydrate primitif.

Il résulte de cette longue énumération, que l'action de la potasse sur une dissolution de sulfate de cuivre donne successivement une série de sous-sulfates, dans lesquels la proportion de la base va en augmentant avec la quantité d'alcali. Il se précipite d'abord du sulfate bibasique, en même temps qu'il se produit un sel double de cuivre et de potasse, qui donne ensuite un sel tribasique par l'addition d'une nouvelle portion d'alcali.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. IV, p. 24.

Quand la proportion de potasse est insuffisante pour bleuir le tournesol, on obtient le composé intermédiaire $2(CuOSO^3),5CuO$, décrit par Reindel.

Enfin la potasse en excès précipite successivement les sulfates quadribasique et heptabasique.

Ajoutons que l'existence d'un grand nombre de ces sels ne paraît pas suffisamment établie ; la plupart ne sont probablement que des mélanges.

D'après un travail récent de M. Spencer Pickering, on n'obtiendrait, dans ces conditions, que deux sulfates basiques définis. L'un se sépare sous la forme d'un précipité bleu, quand on soumet à une ébullition prolongée une dissolution tout à fait neutre de sulfate de cuivre, et a pour formule :

$$2(CuOSO^3),4CuO,5HO.$$

L'autre s'obtient en précipitant à froid une dissolution contenant 2 équivalents de sulfate cuivrique pour 1 équivalent 1/2 de potasse, ou en mêlant des solutions de sulfate cuivrique et d'acétate de soude. C'est un précipité bleu ayant pour composition :

$$CuOSO^3,CuO,2HO.$$

Les produits qu'on obtient en précipitant les solutions de sulfate de cuivre par une quantité insuffisante d'alcali, constituent des mélanges des deux sels ci-dessus.

Le précipité qui se forme quand on étend d'eau une solution ammoniacale de cuivre, ainsi que le sulfate basique anhydre de Roucher, ne sont pas, d'après ce savant anglais, des espèces chimiques définies ; leur composition est variable.

SULFATES DOUBLES

Sulfate double de cuivre et d'ammoniaque ($CuOSO^3,AzH^4OSO^3,6HO$). — On l'obtient en mélangeant les dissolutions des deux sulfates, et faisant cristalliser. D'après Vogel, quand on fait un mélange à volumes égaux de deux solutions de sulfate de cuivre et de chlorure d'ammonium, le sulfate double cristallise par refroidissement, et le chlorure cuivrique reste dans l'eau mère.

Ce sel est en cristaux bleus, isomorphes avec le sulfate ammoniaco-magnésien, assez solubles dans l'eau. Leur densité est 1,757 (Kopp), 1,931 (Schiff). Ils s'effleurissent à l'air sec. Chauffés, ils fondent en un liquide vert, et se décomposent en dégageant de l'eau et du sulfate d'ammoniaque.

Sulfate de cuivre et de potassium ($CuOSO^3,KOSO^3,6HO$). — Pour le préparer, on dissout de l'oxyde ou du carbonate de cuivre dans une solution de bisulfate de potasse, ou bien on évapore une dissolution contenant un mélange des deux sulfates.

Il cristallise en prismes d'un bleu pâle, isomorphes avec le sulfate ammoniaco-magnésien. Densité, 2,137 (Kopp et Schiff). A 100 degrés, il perd trois molé-

cules d'eau, et, à une température plus élevée, il devient anhydre. C'est alors une poudre d'un vert pâle, fondant au rouge en perdant un peu d'acide. Il est peu soluble dans l'eau.

En chauffant cette dissolution au-dessus de 60 degrés, on obtient un précipité vert clair et cristallin ; c'est le sulfate double basique :

$$KOSO^3,3\,CuOSO^3,CuO,4\,HO.$$

Cette poudre, chauffée avec de l'eau, se transforme en un mélange de sels basiques, ne contenant plus de potasse (1).

Sulfate de cuivre et de soude ($CuOSO^3,NaOSO^3,2\,HO$). — On l'obtient en faisant cristalliser le mélange des deux sels. Graham a réussi à le préparer, en mêlant des dissolutions de sulfate de cuivre et de bisulfate de soude. Il se sépare d'abord des cristaux de sulfate de cuivre et de sulfate de magnésie ; mais plus tard, il se dépose une croûte cristalline de sel double. Le sulfate sodico-cuprique perd facilement son eau, et fond au rouge sans dégager d'acide. Il est efflorescent. En dissolution, il se décompose rapidement en un mélange de sulfate cuivrique et de sel de Glauber.

Sulfate de cuivre et de magnésie. — Il se forme par le mélange des deux sels. Quand le sulfate de cuivre prédomine, il est isomorphe avec les sulfates de la série magnésienne, et a pour composition :

$$CuOSO^3,MgOSO^3,7\,HO.$$

En présence d'un excès de sulfate de cuivre, le sel double est isomorphe avec ce dernier, et a pour formule :

$$CuOSO^3,MgOSO^3,5\,HO.$$
(Mitscherlich.)

D'après Rammelsberg, une dissolution à équivalents égaux de sulfate de cuivre et de sulfate de magnésie laisse déposer des cristaux de deux sortes : les uns, contenant 5 molécules d'eau et isomorphes avec le sulfate de cuivre, renferment 7 équivalents de sulfate de magnésie contre 1 de sulfate de cuivre ; les autres, isomorphes avec le sulfate de fer, cristallisent avec 7 molécules d'eau et contiennent, tantôt équivalents égaux des deux sels, tantôt un excès de sulfate de magnésie (2).

On a décrit encore d'autres sels doubles ;

$$CuOSO^3,MgOSO^3,14\,HO.$$
(Vohl, Schiff.)

$$2\,MgOSO^3,CuOSO^3,21\,HO.$$
(Hauer.)

$$7\,MgOSO^3,CuOSO^3,56\,HO.$$
(Schiff.)

(1) *Brunner Poggendorff's Annalen*, t. XV, p. 476, et t. XXXII, p. 221.
(2) *Poggendorff's Annalen*, t. LXXXXI, p. 321.

Sulfate de cuivre, de magnésie et d'ammoniaque ($CuOSO^3,MgOSO^3,AzH^4OSO^3 + 12HO$). — On obtient ce sel sous forme de cristaux d'un bleu pâle, en mélangeant des dissolutions de sulfate ammoniaco-magnésien et de sulfate cuprico-ammonique. Ils sont isomorphes avec le sulfate ammoniaco-magnésien (Beste) (1).

Sulfate de cuivre et de fer. — En mêlant des dissolutions de sulfate cuivrique et de sulfate ferreux, on obtient des cristaux, ayant la forme du sulfate de fer, quand ils contiennent plus de 9 pour 100 de ce sulfate, et la forme du sulfate de cuivre, quand ils en contiennent moins (Beudant).

M. Lecoq de Boisbaudran a repris l'étude de cette question ; il a vu que les mélanges de sulfate de cuivre et de fer qui contiennent moins de 1/3 de sulfate de fer, fournissent le type à 5 molécules d'eau plus facilement que le type à 7 molécules d'eau. Lorsque les proportions de sel de cuivre et de fer sont dans le rapport de 2 à 1, les deux types possèdent des degrés de stabilité presque égaux. C'est l'inverse qui a lieu quand les proportions respectives des deux sels sont 7 : 5; toutefois, dans les liqueurs concentrées, les deux types peuvent coexister. Quand les dissolutions contiennent un mélange des deux sels à poids égaux, le type du sulfate ferreux se forme avec une grande facilité.

Pour que le type du sulfate de cuivre l'emporte, il faut donc un grand excès de ce dernier.

On trouve dans le commerce, sous le nom de vitriol de Salzbourg, un sulfate double de cuivre et de fer ayant pour formule :

$$CuOSO^3,3(FeOSO^3) + 28HO.$$

On le prépare directement, en mélangeant 1 équivalent de sulfate de cuivre avec 3 équivalents de sulfate de fer.

Il cristallise en prismes quadrangulaires à base oblique, d'une couleur bleu-verdâtre, très solubles dans l'eau. Il est légèrement efflorescent. Chauffé à 100 degrés, il commence par fondre dans son eau de cristallisation. Vers 120 degrés, il perd 24 équivalents d'eau, et ne devient anhydre qu'au-dessus de 300 degrés (Lefort).

Sulfate de cuivre, fer et ammoniaque ($CuOSO^3,FeOSO^3,AzH^4OSO^3,12HO$)

Sulfate de cuivre, fer et potasse ($CuOSO^3,FeOSO^3,KOSO^3,12HO$). — Ces sels ont été décrits par Vohl (2).

Sulfate de cuivre et de cobalt. — En faisant cristalliser un mélange des deux sulfates dans lequel le sulfate de cobalt prédomine, on obtient des cristaux de sel double, isomorphes avec le sulfate de fer, et renfermant 7 équivalents d'eau (Mitscherlich).

(1) *Annal. pharm.*, t. XIV, p. 284.
(2) *Ibid.*, t. LXXXXIV, p. 61.

D'après Hauer, une dissolution saturée de sulfate de cuivre, dans laquelle on fait dissoudre à froid du sulfate de cobalt, laisse déposer des cristaux dissymétriques, ayant pour composition :

$$CuOSO^3,2CoOSO^3,21HO$$ (1).

Vohl a décrit les sulfates suivants :

$$CuOSO^3,CoOSO^3,AzH^4OSO^3,12HO,$$
$$CuOSO^3,CoOSO^3,KOSO^3,12HO,$$
$$CuOSO^3,CoOSO^3,ZnOSO^3,MgOSO^3,2KOSO^3,24HO.$$

Sulfate de cuivre et de nickel. — Il a la forme cristalline, et le nombre d'équivalents d'eau de celui des deux sels dont on a employé un excès. Une liqueur contenant 9 de sulfate de nickel et 1 de sulfate de cuivre, donne le type du sulfate à 7 équivalents d'eau, cristallisant en prismes rhombiques. Dans une liqueur concentrée, il se forme spontanément des cristaux à 6 équivalents d'eau. Une solution contenant 2 parties de sulfate de nickel et 1 partie de sulfate de cuivre, donne souvent des cristallisations mixtes de sels doubles à 5, 6 et 7 équivalents d'eau. Un mélange contenant 0,7 de sulfate de nickel et 3,9 de sulfate de cuivre, se comporte à peu près comme du sulfate de cuivre pur (Lecoq de Boisbaudran). Hauer a décrit un sel double :

$$CuOSO^3,2NiOSO^3,21HO,$$

qu'il a obtenu par la même méthode que le sulfate de cuivre et de cobalt décrit plus haut.

Lecoq de Boisbaudran a fait connaître le sulfate double :

$$CuOSO^3,2NiOSO^3,18HO,$$

qu'on peut obtenir à volonté, en cristaux quadratiques ou monocliniques, selon qu'on plonge dans une dissolution sursaturée un cristal ayant l'une ou l'autre forme.

Sulfate de cuivre, de nickel et d'ammoniaque ($CuOSO^3,NiOSO^3,AzH^4OSO^3,12HO$).

Sulfate de cuivre, de nickel et de potasse ($CuOSO^3,NiOSO^3,KOSO^3,12HO$). — Ces deux sels triples s'obtiennent en mélangeant des dissolutions de sulfate nickélo-ammonique ou potassique, et de sulfate cuprico-ammonique ou cuprico-potassique (Beste, Vohl).

Sulfate double de cuivre et de zinc. — C'est le vitriol de Chypre. On le prépare en grand, en exposant à l'air les minerais de cuivre zincifères de

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXV, p. 637.

Chessy. Il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques d'un beau bleu. Il renferme :

$$CuOSO^3,3(ZnOSO^3) + 28\,HO.$$

On peut l'obtenir artificiellement, en mélangeant 1 équivalent de sulfate de cuivre avec 3 équivalents de sulfate de zinc.

Il s'effleurit à l'air, perd 24 équivalents d'eau vers 120 degrés, et ne devient anhydre qu'au-dessus de 300 degrés. L'eau bouillante le dissout en toutes proportions.

Hauer, en faisant dissoudre du sulfate de zinc dans une dissolution saturée de sulfate de cuivre, a obtenu le sulfate double :

$$CuOSO^3,2(ZnOSO^3) + 21\,HO.$$

Vohl et Beste ont décrit les sels triples :

$$CuOSO^3,ZnOSO^3,(AzH^4OSO^3) + 12\,HO,$$
$$CuOSO^3,ZnOSO^3,(KOSO^3) + 12\,HO.$$

Une dissolution des deux sulfates de zinc et de cuivre donne des sels appartenant à deux formes cristallines, correspondant à deux états d'hydratation à 5 ou 7 équivalents d'eau, selon que l'un ou l'autre sulfate l'emporte dans le mélange. M. Lecoq de Boisbaudran a étudié les conditions de formation de ces cristaux dans les dissolutions sursaturées.

Sulfate triple de cuivre, zinc et magnésie ($2\,CuOSO^3, 2\,ZnOSO^3, 3\,KOSO^3, 36\,HO$). — Ce sel cristallise en tables d'un bleu clair, qui se déshydratent à 150 degrés (Vohl).

SULFATES DE CUIVRE ET DE MANGANÈSE

En faisant dissoudre le sulfate de manganèse dans une dissolution saturée de sulfate de cuivre, Schauffele a obtenu les deux sels doubles :

$$2\,CuOSO^3,3\,MnOSO^3,25\,HO,$$
$$5\,CuOSO^3,2\,MnOSO^3,35\,HO \quad (1).$$

Vohl a décrit les sels complexes :

$$CuOSO^3,MnOSO^3,AzH^4OSO^3,12\,HO,$$
$$CuOSO^3,MnOSO^3,KOSO^3,12\,HO,$$
$$2\,CuOSO^3,2\,MnOSO^3,2\,MgOSO^3,3\,KOSO^3,36\,HO \quad (2).$$

(1) *Revue scientifique industrielle* (4), t. I, p. 137.
(2) *Ann. pharm.*, t. CXIV, p. 60.

SULFATES DE CUIVRE ET DE PLOMB

Linarite (CuO,PbO,SO^3,HO). — Prismes rhomboïdaux obliques, d'un bleu d'azur. Dureté, 2,5. Densité, 5,3 à 5,45.

Calédonite ($6PbOSO^3, 4PbOCO^2, 3CuOCO^2$). — Prismes rhomboïdaux droits, d'une couleur bleue. Dureté, 2,5 à 3. Densité, 6,4.

SULFATES DE CUIVRE ET D'URANE

Johannite ($CuO, UO, U^2O^3, 3SO^3, 4HO$). — Elle cristallise en prismes rhomboïdaux obliques d'un vert d'herbe. Dureté, 2 à 2,5. Densité, 3,19.

Sulfate de cuivre, d'urane et de chaux ($UO, U^2O^3, 2CuO, 4CaO, 6SO^3, 36HO$). — C'est l'*uranochalcite*. Croûtes vertes, ou druses de cristaux aciculaires. Dureté, 2 à 2,5.

HYPOSULFATES DE CUIVRE

Les hyposulfates, ou dithionates de cuivre, ont été obtenus par Heeren.

Hyposulfate neutre ($CuO,S^2O^5,2HO$). — On précipite une dissolution de sulfate de cuivre par l'hyposulfate de baryte, on filtre et on évapore. On obtient ainsi des cristaux clinoédriques, efflorescents, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Hyposulfate basique ($CuOS^2O^5, 3CuO, 2HO$). — L'addition d'ammoniaque à la solution d'hyposulfate neutre y fait naître un précipité vert-bleuâtre de sel basique.

Sous l'action de la chaleur, il perd son eau, en se colorant en jaune d'ocre. Il est très peu soluble dans l'eau.

TÉTRATHIONATES DE CUIVRE

MM. Chancel et Diacon ont obtenu un tétrathionate cuivreux, en faisant réagir l'hyposulfite de baryte sur le sulfate de cuivre. C'est un composé instable. Il se décompose déjà à froid, plus rapidement à chaud, en sulfure cuivrique et acide sulfurique :

$$CuOS^4O^5 = 2CuS + 2SO^3.$$

Le tétrathionate cuivrique ne subit pas cette transformation.

HYPOCHLORITE DE CUIVRE

Balard l'a obtenu en dissolvant l'hydrate cuivrique dans l'acide hypochloreux. Quand on le chauffe, il laisse dégager de l'acide hypochloreux, et probablement un peu d'oxygène, et il se transforme en oxychlorure.

L'hydrate cuivrique se dissout dans l'eau de chlore; la dissolution possède des propriétés décolorantes, et paraît contenir un mélange de chlorure et d'hypochlorite; par la distillation, elle donne de l'acide hypochloreux (Chenevix, Grouvelle).

CHLORATE DE CUIVRE ($CuOClO^5,6HO$)

Il a été découvert par Vauquelin, en faisant dissoudre de l'hydrate cuivrique dans de l'acide chlorique aqueux. Pour le préparer, on décompose exactement une solution de sulfate de cuivre par le chlorate de baryte, on filtre, et on évapore dans le vide. Ce sel cristallise en octaèdres verts. Il est déliquescent, très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il fond à 65 degrés, et commence à se décomposer vers 100 degrés, en dégageant des bulles gazeuses, accompagnées d'une petite détonation. Il reste un sel basique vert, ne se décomposant qu'au-dessus de 200 degrés, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides étendus (Wachter).

PERCHLORATE DE CUIVRE

La dissolution de l'hydrate cuivrique dans l'acide perchlorique donne des cristaux bleus, mal définis, de perchlorate de cuivre.

Ce sel est déliquescent, soluble dans l'alcool; il rougit le papier de tournesol. Du papier, imbibé de sa solution aqueuse et séché, détone sur les charbons ardents (Serullas).

BROMATES DE CUIVRE

Bromate neutre ($CuOBrO^5,5HO$). — On le prépare en dissolvant le carbonate de cuivre dans l'acide bromique.

Ce sel cristallise en prismes bleus, appartenant au système régulier. Densité, 2,583 (Topsoë). Ils sont inaltérables à l'air. Dans le vide, en présence de l'acide sulfurique, ils s'effleurissent en donnant une poudre bleuâtre. Ils perdent toute leur eau vers 200 degrés, mais une partie du brome se dégage en même temps.

Bromate basique ($CuOBrO^5,5CuO,10HO$). — Il se précipite quand on sature

incomplètement par l'ammoniaque la dissolution du sel précédent. Il se déshydrate vers 200 degrés, en devenant gris-verdâtre.

IODATE DE CUIVRE

Milton en a fait une étude approfondie. Il existe sous quatre formes bien distinctes :

1° Lorsqu'on verse l'acide iodique dans un sel de cuivre, il se fait un précipité blanc-bleuâtre, très volumineux, qui se redissout assez facilement par l'agitation. Cet iodate soluble n'a qu'une existence éphémère ; il devient bientôt compact et grenu, en même temps qu'il prend une teinte plus foncée, et s'humecte considérablement, quelque soin qu'on ait pris à le dessécher entre des doubles de papier avant sa transformation.

2° Quand on verse le sel de cuivre dans l'acide iodique, on obtient immédiatement la modification insoluble. Elle se produit encore, quand on traite le carbonate de cuivre par l'acide iodique. L'iodate de cuivre ainsi préparé est bleu clair ; il retient un équivalent d'eau.

3° En traitant l'oxyde noir précipité par l'acide iodique, il se forme une poudre grisâtre d'iodate de cuivre, qui ne perd son eau que vers 270 à 280 degrés Millon lui assigne la formule :

$$IO^5,3\,CuO,2\,IO^5,HO.$$

4° L'oxyde de cuivre calciné au rouge, au contact d'une solution d'acide iodique, se transforme en iodate sans changer d'aspect. Chauffé quelque temps avec l'acide iodique, il se transforme en iodate gris de la troisième variété. Il perd son eau comme le précédent, entre 270 et 280 degrés. D'après Millon, il aurait pour composition :

$$IO^5,6CuO,2\,IO^5,HO.$$

D'après Rammelsberg, l'iodate de cuivre se dissout dans 30 parties d'eau froide et 154 1/2 d'eau bouillante. Il est soluble à chaud dans l'ammoniaque, qui abandonne par refroidissement des cristaux bleus de sel ammoniacal :

$$CuOIO^5,2\,AzH^3,3\,HO.$$
(Berzelius.)

PERIODATES DE CUIVRE

$CuOIO^7,CuO,6\,HO$. — En dissolvant l'hydrate cuivrique dans l'acide hyperiodique, il se sépare d'abord un periodate tétrabasique, puis, plus tard, par évaporation spontanée de la liqueur, un periodate monobasique, en cristaux d'un vert sombre (Rammelsberg).

$CuOIO^7,3CuO,2HO$. — On l'obtient, en précipitant une dissolution de sulfate de cuivre par le periodate monobasique de soude, ou mieux, en traitant le carbonate de cuivre hydraté par un léger excès d'acide hyperiodique (Benkiser, Langlois). C'est une poudre verte, qui devient jaune quand on la chauffe; elle est très soluble dans l'acide nitrique étendu.

$CuOIO^7,3CuO,7HO$. — Quand on mélange des dissolutions d'azotate de cuivre et de periodate de soude, il se forme d'abord un précipité du sel précédent; la liqueur filtrée laisse déposer ensuite des cristaux verts de l'hydrate à 7 équivalents d'eau.

$CuOIO^7,4CuO,5HO$. — C'est une poudre verte qu'on obtient en introduisant du carbonate de cuivre dans l'acide hyperiodique. Chauffée à 200 degrés, elle perd un peu d'eau. A plus haute température, il se dégage de l'eau, de l'oxygène, et un peu d'iode.

En mélangeant des solutions de periodate de potasse et d'azotate de cuivre, Rammelsberg a obtenu un periodate double de cuivre et de potasse :

$$4(CuOIO^7,3CuO)\ 3(KOIO^7,KO) + 60HO.$$

L'eau décompose ce sel en ses éléments (1).

SÉLÉNITE CUIVREUX

Berzelius l'a obtenu sous forme d'une poudre blanche insoluble, en chauffant quelque temps de l'hydrate cuivreux avec une solution d'acide sélénieux.

SÉLÉNITES CUIVRIQUES.

Sélénite neutre [3 ($CuOSeO^2$),HO]. — On l'obtient en mêlant une dissolution chaude de sulfate cuivrique avec une dissolution de bisélénite d'ammoniaque. Il se forme d'abord un précipité jaunâtre, qui se change bientôt en une masse de grains cristallins bleus, d'un éclat soyeux. Ces cristaux sont insolubles dans l'eau et dans l'acide sélénieux. Chauffés, ils se déshydratent en brunissant. A une température plus élevée, ils donnent un sublimé d'acide sélénieux.

Chalcoménite ($CuOSeO^2,2HO$). — Ce sélénite de cuivre naturel a été découvert par M. Descloiseaux. MM. Friedel et Sarrazin l'ont reproduit artificiellement, en chauffant avec de l'eau, à 200 degrés, le précipité obtenu en traitant une solution de sélénite de potasse par le sulfate de cuivre. Cristaux bleus, transparents, appartenant au système clinorhombique.

En plongeant dans une dissolution de sulfate de cuivre un tube fêlé, contenant

(1) *Journal für praktische Chemie*, t CIV, p. 434

du sélénite de potasse, MM. Friedel et Sarrazin ont obtenu des cristaux orthorhombiques, ayant la même composition que la *chalcoménite* (1).

Sélénite basique. — Quand on précipite une solution de sulfate de cuivre par du sélénite d'ammoniaque contenant un excès d'ammoniaque, on obtient une poudre de sous-sélénite cuivrique, colorée en vert-pistache. Par la calcination, ce sel devient noir en perdant d'abord de l'eau, puis de l'acide sélénieux.

SÉLÉNIATE CUIVRIQUE

On le prépare en dissolvant l'oxyde de cuivre dans l'acide sélénique. Il forme des cristaux bleus, isomorphes avec le sulfate de cuivre. Une dissolution concentrée de séléniate de cuivre, trop fortement chauffée, donne un séléniate cuivrique basique (Mitscherlich, Wohwill).

TELLURITE CUIVRIQUE (CuO,TeO^2)

Préparé par voie humide, il a une couleur qui rappelle celle du vert de Scheele. Quand on l'a obtenu par la voie sèche, il est noir, à cassure vitreuse, et donne une poussière grise.

Il est très fusible et insoluble dans l'eau. Au chalumeau, à la flamme réductrice, il donne du tellurure de cuivre. Chauffé avec un équivalent d'oxyde cuivrique, il fond en donnant une masse noire (Berzelius).

TELLURATES CUIVRIQUES

Tellurate neutre ($CuOTeO^3$). — On l'obtient en décomposant un sel cuivrique par un tellurate alcalin. C'est un précipité volumineux, translucide, d'un vert céladon.

Tellurate acide ($CuO,2TeO^3HO$). — Il se forme quand on précipite les sels de cuivre par les bitellurates. C'est une poudre d'un vert-pâle (Berzelius).

AZOTITES DE CUIVRE

Azotite neutre (CuO,AzO^3). — On obtient l'azotite de cuivre, en décomposant le nitrite de plomb par le sulfate de cuivre.

M. Péligot, en évaporant à sec la liqueur bleue produite par l'action de l'ammoniaque sur le cuivre, a obtenu un sel bleu que nous décrirons plus loin. Chauffé à 100 degrés, ce produit perd peu à peu l'eau et l'ammoniaque qu'il renferme, et laisse un résidu vert d'azotite de cuivre anhydre.

(1) *Bulletin de la Société minéralogique*, 1881, p. 176 et 225.

L'azotite de cuivre est soluble dans l'eau. Cette dissolution est d'un beau vert; elle se décompose déjà à la température ordinaire, en dégageant du bioxyde d'azote (Hampe).

Azotique basique ($2\,CuO,AzO^3$). — Il se forme quand on décompose un sel de cuivre par l'azotite de baryte. Il est très soluble et peu stable (Hampe).

En ajoutant de l'alcool à une dissolution contenant équivalents égaux d'azotite de potasse et de sulfate de cuivre, et filtrant, pour séparer l'hydrate cuivrique et le sulfate de potasse précipités, Van der Meulen a obtenu, par évaporation spontanée, de petites aiguilles d'un nouveau nitrite basique :

$$CuOAzO^3,3\,CuO,3\,HO.$$

Ce sel est inaltérable à l'air ; il est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Azotite double de cuivre et de potasse [$2\,(CuOAzO^3),3\,(KOAzO^3),HO$]. — On l'obtient en évaporant une dissolution des deux sels. Il cristallise en prismes foncés, inaltérables à l'air. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool ; ces solutions sont facilement décomposables.

AZOTATES DE CUIVRE

Azotate neutre ($CuOAzO^5,3HO$). — On le prépare en dissolvant le cuivre ou son oxyde dans l'acide azotique d'une densité égale à 1,42. La solution est verte au début, ce qui tient à ce qu'elle renferme à ce moment de l'azotite de cuivre, mais elle ne tarde pas à bleuir. Par refroidissement, cette dissolution donne des cristaux à 3 équivalents d'eau, si la cristallisation s'opère à la température de 20 à 25 degrés. A une température inférieure, on obtient des tables rhomboïdales bleues de l'hydrate :

$$CuOAzO^5,6\,HO.$$

Ces cristaux sont efflorescents dans le vide sec ; ils perdent trois molécules d'eau en devenant opaques. Ils fondent vers 38 degrés dans leur eau de cristallisation (Proust) ; à 65 degrés, ils se décomposent déjà avec formation de sel basique (Graham).

Le sel à 3 équivalents d'eau fond à 114°,5 ; vers 170 degrés, il se décompose en acide azotique et azotate basique. Par la calcination, les deux hydrates laissent un résidu d'oxyde cuivrique pulvérulent.

Le nitrate cuivrique est déliquescent. Il est très soluble dans l'eau. Le tableau suivant, dû à Franz, donne la densité de ses solutions, et leur richesse correspondante en nitrate cuivrique anhydre :

Densités.	$CuOAzO^5$ p. 100.
1,0942	10
1,2037	20
1,3299	30
1,4724	40
1,5576	45

Il est soluble dans l'acide azotique d'une concentration moyenne. L'acide azotique monohydraté le précipite de sa solution aqueuse, sous forme d'une poudre cristalline (Mitscherlich). Les cristaux d'azotate de cuivre détonent quand on les projette sur des charbons ardents. Mêlés à du phosphore, ils font explosion par le choc. Enveloppés dans une feuille d'étain, ils s'enflamment avec violence quand on les approche d'un corps chaud. Un papier imprégné d'une dissolution de ce sel s'allume quand on l'approche du feu. Quand on évapore à sec un mélange d'azotate de cuivre et d'azotate d'ammoniaque, il se produit à un moment donné une violente explosion.

Azotate basique ($CuOAzO^5,3CuO,3HO$). — Il se forme, quand on chauffe le sel neutre vers 170 degrés, ou qu'on chauffe sa dissolution avec les alcalis, l'hydrate cuivrique, ou le cuivre métallique. Casselmann l'a obtenu en décomposant à l'ébullition les solutions d'azotate cuivrique par les acétates de potasse, de soude, de chaux, de baryte, de magnésie, de manganèse, de nickel, de cobalt, de zinc, de cadmium, de cuivre ou de plomb. Inversement, en faisant bouillir une solution d'acétate cuivrique avec l'azotate de l'un des métaux précédents, on obtient un précipité d'azotate basique.

D'après Vogel et Reischauer, l'azotate basique se forme encore quand on fait bouillir un mélange d'azotate neutre et d'azotate de potasse, ou qu'on fait passer un courant d'acide azoteux dans l'eau, tenant de l'hydrate cuivrique en suspension.

L'azotate basique préparé par cette dernière méthode est une poudre cristalline d'un bleu-verdâtre. Obtenu par le procédé de Casselmann, il noircit rapidement quand on le fait bouillir. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans les acides. Il résiste à la température de la fusion du plomb ; à une chaleur plus élevée, il se décompose en dégageant de l'acide azotique, de l'acide hypoazotique, de l'oxygène et de l'eau.

En faisant bouillir de l'oxyde de cuivre avec une solution d'azotate d'ammoniaque, et évaporant à sec, Tuttschew a obtenu une poudre verdâtre, qui constitue un nouvel azotate basique :

$$CuOAzO^5,10CuO,15HO.$$

HYPOPHOSPHITE DE CUIVRE ($CuO,2HO,PO$)

Henri Rose l'a obtenu en dissolvant à froid, dans l'acide hypophosphoreux, l'oxyde de cuivre récemment précipité. La dissolution est bleue. Elle se conserve

longtemps sans altération. Mais on ne peut ni la chauffer, ni l'évaporer à sec dans le vide sans réduire le cuivre à l'état métallique.

M. Wurtz prépare la dissolution de ce sel en décomposant le sulfate de cuivre par l'hypophosphite de baryte. Chauffée vers 60 degrés, elle se trouble en laissant déposer de l'hydrure de cuivre. Évaporée dans le vide, elle peut donner des cristaux bleus d'hypophosphite de cuivre, se décomposant brusquement quand on les chauffe à 65 degrés, en laissant un résidu de phosphure de cuivre.

PHOSPHITE DE CUIVRE ($2CuO,PHO^4,4HO$)

On l'obtient en mêlant une dissolution de chlorure de cuivre ou d'acétate cuivrique avec du phosphite neutre d'ammoniaque. Le précipité est d'un beau bleu. Chauffé, il dégage de l'eau et de l'hydrogène pur ; le résidu fondu contient du cuivre réduit et du phosphate acide de cuivre.

En faisant bouillir la dissolution du phosphite de cuivre dans l'acide phosphoreux, on observe de même une réduction de l'oxyde cuivrique (H. Rose).

ORTHOPHOSPHATES DE CUIVRE

Orthophosphate tribasique ($3CuO,PO^5,3HO$). — Mitscherlich l'a obtenu en mêlant une dissolution de sulfate de cuivre avec le phosphate disodique, en quantité insuffisante pour tout précipiter. C'est une poudre amorphe, d'un bleu-verdâtre, qui noircit quand on la chauffe en se déshydratant ; elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'ammoniaque, très soluble dans les acides. Chauffée avec du charbon, elle donne du phosphure de cuivre.

M. Debray a réussi à obtenir ce phosphate sous forme de cristaux bleus, en chauffant à 70 degrés la liqueur provenant de l'attaque du carbonate de cuivre par l'acide phosphorique dilué. Chauffé avec de l'eau, ou avec des dissolutions de sulfate et d'azotate de cuivre, vers 150 degrés, ce sel se transforme en cristaux octaédriques de *libéthénite* (phosphate basique de cuivre), en même temps qu'une partie de l'acide phosphorique est mis en liberté :

$$4(PO^5,3CuO,3HO) = PO^5,3HO + 3(PO^5,4CuO,HO) + 6HO.$$

Le chlorure de cuivre agit de la même façon, mais il faut chauffer jusqu'à 200 degrés. En faisant réagir l'azotate de cuivre sur le phosphate bicalcique, on obtient le phosphate bleu au-dessous de 100 degrés, et la *libéthénite* à une température plus élevée. Le phosphate préparé dans ces conditions retient toujours un peu de chaux.

Orthophosphate bibasique [$2(2CuO,HO,PO^5),3HO$]. — C'est la *trombolite* naturelle. On l'obtient en précipitant le sulfate de cuivre par un excès de phosphate disodique.

En variant les proportions de sulfate de cuivre et de phosphate de soude, on a des précipités renfermant 5 et 8 équivalents de cuivre, contre 3 d'acide phosphorique (Rammelsberg, Metzner).

Orthophosphate monobasique. — En dissolvant l'orthophosphate tribasique dans l'acide phosphorique aqueux et évaporant, il reste un résidu vert, d'une consistance gommeuse, qui paraît constituer le phosphate monocuprique.

ORTHOPHOSPHATES POLYBASIQUES

Il en existe un grand nombre dans la nature. Nous allons en donner une description sommaire.

Libéthénite $4(CuO,PO^5,HO)$. — Prismes rhomboïdaux droits de 92°50′, ayant l'apparence d'octaèdres. Couleur d'un vert-olive foncé. Densité, 3,6 à 3,8. Soluble dans les acides et dans l'ammoniaque.

M. Debray a reproduit ce minéral par deux méthodes que nous avons décrites plus haut. MM. Friedel et Sarrazin l'ont obtenu en cristaux de 1 millimètre de longueur, en chauffant le phosphate tribasique avec de l'eau à 180 degrés, en présence d'un excès d'acide phosphorique. La transformation commence déjà à 100 degrés (1).

Tagilite $(4CuO,PO^5,3HO)$. — On la rencontre en masses fibreuses ou terreuses, d'une couleur verte. Dureté, 3 à 4. Densité, 4,1.

Phosphorochalcite, lunnite, pseudomalachite $(6CuO,PO^5,3HO)$. — Petits cristaux d'un vert foncé, appartenant au système du prisme rhomboïdal oblique. Dureté, 4,5 à 5. Densité, 4 à 4,4.

On en distingue deux autres variétés, contenant 5 équivalents d'oxyde cuivrique :

$5CuO,PO^5,2HO$ (*dihydrite*),
$5CuO,PO^5,3HO$ (*ehlite*).

ORTHOPHOSPHATES DOUBLES

Phosphate cuivrico-sodique. — D'après Weineck, en versant une dissolution de 3 équivalents de sulfate de cuivre dans une dissolution chaude renfermant 4 équivalents de phosphate disodique, on obtient un précipité de phosphate double (2). Desséché à 110 degrés, il a pour composition :

$$9CuO,2NaO,4PO^5.$$

(1) *Bulletin de la Société minéralogique*, 1879, p. 157.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVI, p. 57

Phosphate uranico-cuivrique ($CuO,2U^2O^3,PO^5,8HO$). — C'est la *chalcolite* naturelle. Cristaux tabulaires, dérivant du prisme à base carrée, colorés en vert-émeraude. Dureté, 2 à 2,5. Densité, 3,4 à 3,6.

M. Debray a reproduit artificiellement ce minéral, en mélangeant des dissolutions d'azotate de cuivre et de phosphate de cuivre, obtenu en faisant digérer du carbonate de cuivre avec de l'acide phosphorique. En chauffant vers 50 ou 60 degrés, il se forme bientôt de petites paillettes cristallines d'une couleur vert pâle, qui ont la composition de la *chalcolite*.

On peut encore l'obtenir par l'action du phosphate d'urane sur l'azotate de cuivre.

Fondue avec le carbonate de cuivre, la *chalcolite* se transforme en phosphate de soude et en uranate de cuivre cristallin :

$$2U^2O^3,CuO.$$

Phosphate de cuivre et carbonate de chaux. — Church a décrit, sous le nom de *tirolite*, un minéral contenant à la fois du phosphate basique de cuivre et du carbonate de cuivre. Il lui assigne pour formule :

$$3CuOPO^5,2CuO,CaOCO^2,4HO.$$

PYROPHOSPHATE DE CUIVRE

Il se précipite sous forme d'une poudre amorphe vert pâle, quand on mélange une solution d'un sel cuivrique avec du pyrophosphate de soude. On peut rendre ce précipité cristallin, en le dissolvant dans une dissolution d'acide sulfureux, qu'on soumet ensuite à une ébullition prolongée. Séché à 100 degrés, ce sel devient bleu, et sa composition est alors :

$$2CuO,PO^5,2HO.$$

Chauffé avec de l'eau à 280 degrés, il se dédouble en phosphate acide et en phosphate tribasique (A. Reynoso). Il est soluble dans les acides minéraux, l'ammoniaque et le sulfate de soude, en donnant une solution d'un bleu foncé. La potasse bouillante le décompose en oxyde de cuivre et en phosphate de potasse. Chauffé avec une dissolution de phosphate bisodique, il se transforme en orthophosphate cuivrique, et le sel de soude passe à l'état de pyrophosphate. La glucose réduit sa solution ammoniacale, en donnant un mélange d'oxydule et de cuivre métallique. L'hydrogène le réduit, à chaud, en phosphure de cuivre et hydrogène phosphoré.

PYROPHOSPHATES DOUBLES

Pyrophosphate cuivrico-potassique. — M. Persoz, en précipitant une li-

queur titrée de nitrate cuivrique par une solution titrée de pyrophosphate potassique, est arrivé à conclure, de la quantité de pyrophosphate employé pour la double décomposition du nitrate et la redissolution du pyrophosphate de cuivre, à l'existence d'un composé formé de :

$$(2\,\mathrm{Cu,PO^5}),(2\,\mathrm{KO,PO^5}) + x\mathrm{Aq}.$$

Par suite de la grande solubilité de ce sel, on n'a pu obtenir que des rudiments de cristaux.

Pyrophosphates cuivrico-sodiques. — En remplaçant le pyrophosphate de potasse par le pyrophosphate sodique, on obtient facilement des cristaux d'une couleur bleu de ciel, renfermant :

$$(2\,\mathrm{CuO,PO^5}),(2\,\mathrm{NaO,PO^5}),12\,\mathrm{HO}.$$

D'après Fleitmann et Henneberg, ce sel desséché à 100 degrés a pour composition :

$$2\,(2\,\mathrm{CuO},2\,\mathrm{NaO},2\,\mathrm{PO^5}),2\,\mathrm{HO}.$$

L'eau mère du sel précédent donne, par évaporation spontanée, du pyrophosphate sodique, puis une cristallisationd'un nouveau sel double :

$$(2\,\mathrm{CuO,PO^5}),3\,(2\,\mathrm{NaO,PO^5}),\ 24\,\mathrm{HO}.$$
(Persoz.)

En faisant digérer à chaud du pyrophosphate cuivrique, obtenu par précipitation, avec une solution de pyrophosphate de soude, on obtient, par refroidissement de la liqueur filtrée, des croûtes cristallines blanches :

$$2(2\,\mathrm{CuO,PO^5,CuO,NaOPO^5}),7\,\mathrm{HO}.$$

L'évaporation des eaux mères donne successivement les deux sels de Persoz (1) (Fleitmann et Henneberg).

DIMÉTAPHOSPHATES DE CUIVRE

Dimétaphosphate anhydre ($\mathrm{CuO},2\,\mathrm{PO^5}$). — On l'obtient en mêlant 4 équivalents d'azotate de cuivre avec une solution d'acétate phosphorique contenant 5 équivalents d'acide anhydre, desséchant, et chauffant jusque vers 316 degrés (Maddrell). C'est une poudre bleuâtre, insoluble dans l'eau et dans les acides, assez soluble dans l'ammoniaque. L'acide sulfurique la dissout à chaud en la transformant en orthophosphate.

(1) *Ann. pharm.*, t. LXV, p. 387.

Dimétaphosphate hydraté ($CuO,2PO^5,8HO$). — Il se forme quand on ajoute de l'alcool à un mélange de dimétaphosphate de soude et de sulfate de cuivre. On peut encore l'obtenir en mêlant des dissolutions concentrées de chlorure cuivrique et de dimétaphosphate de cuivre; la liqueur laisse déposer, au bout de quelque temps, le métaphosphate hydraté en petits cristaux bleus, insolubles dans l'eau, et ne perdant leur eau de cristallisation qu'au-dessus de 100 degrés (Fleitmann).

DIMÉTAPHOSPHATE DE CUIVRE ET D'AMMONIAQUE ($CuOPO^5,AzH^4,OPO^5,4HO$)

On mêle des solutions moyennement concentrées de dimétaphosphate d'ammoniaque et de chlorure cuivrique, dans le rapport de 2 équivalents du premier sel pour 1 équivalent du second; on ajoute de l'alcool au mélange, et bientôt il se dépose des cristaux bleus de dimétaphosphate double, contenant 4 molécules d'eau.

Cet hydrate est très peu soluble dans l'eau. Il est efflorescent, et commence à perdre une partie de son eau à la température ordinaire. A 100 degrés, il en perd 2 équivalents.

On obtient parfois, quand on a employé un excès de dimétaphosphate d'ammoniaque, des cristaux qui ne renferment que 2 équivalents d'eau de cristallisation; ils sont inaltérables à l'air, et ne perdent pas d'eau à 100 degrés (Fleitmanu) (1).

TÉTRAMÉTAPHOSPHATE DE CUIVRE ET DE SOUDE

Fleitmann l'a préparé en dissolvant dans l'eau, en proportions équivalentes, du dimétaphosphate de cuivre et du dimétaphosphate de soude, auxquels on a ajouté un poids d'acide phosphorique égal au quart de l'acide total contenu dans les deux sels. En évaporant la liqueur à sec, et chauffant le résidu vers 300 degrés, on obtient le tétramétaphosphate double. L'addition d'acide phosphorique a pour but d'empêcher la formation de dimétaphosphate de cuivre.

Le tétramétaphosphate cuivrico-sodique est une poudre cristalline, d'un blanc-bleuâtre, se décomposant à la longue en tétramétaphosphate de soude, quand on la chauffe avec une dissolution de sulfure de sodium.

HEXAMÉTAPHOSPHATE DE CUIVRE

L'hexamétaphosphate de soude ne précipite pas une solution de sulfate de cuivre. Avec le bichlorure de cuivre, il donne un précipité blanc-bleuâtre

(1) *Annales de Poggendorff*, t. LXXVIII, p. 345.

d'hexamétaphosphate cuivrique, soluble dans un excès de sel de soude ou de sel de cuivre (H. Rose).

ARSÉNITES DE CUIVRE

Arsénite neutre ($2CuO,AsO^3,HO$). — On l'obtient en mêlant une solution d'un sel cuivrique avec de l'arséniate de potasse, ou en mêlant une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre avec de l'acide arsénieux.

Ce sel a la même composition que le produit commercial connu sous le nom de vert de Scheele.

On prépare cette couleur dans l'industrie en ajoutant, par petites portions, une liqueur contenant 32 parties de potasse caustique et 11 parties d'acide arsénieux, à une dissolution bouillante de 32 parties de sulfate de cuivre; on lave le précipité par décantation, puis on le jette sur une toile, et on le dessèche quand il est bien égoutté.

L'arsénite de cuivre est une poudre d'un beau vert-perroquet. Sous l'action de la chaleur, il dégage de l'acide arsénieux et de l'eau, et laisse un résidu qui contient de l'oxyde, de l'arséniure et de l'arséniate de cuivre. Il se dissout dans la potasse avec une couleur bleue, et se décompose bientôt en oxydule de cuivre, en arsénite et arséniate de potasse. Sa dissolution ammoniacale est incolore. Chauffé avec une dissolution d'acide sulfureux, il donne de l'oxydule de cuivre.

Arsénite acide. — Pour l'obtenir, on chauffe le carbonate cuivrique avec de l'eau et de l'acide arsénieux. Cette dissolution ne précipite ni par les alcalis, ni par les acides. Soumise à l'évaporation, elle laisse un sel coloré en vert-jaunâtre, qui retient un excès d'acide arsénieux, et qui paraît correspondre à l'arsénite acide (Berzelius).

ARSÉNIATES DE CUIVRE

Il en existe un certain nombre dans la nature. M. Damour en a déterminé avec soin la composition. On doit à M. Debray la reproduction artificielle de l'une de ces espèces minérales, l'*olivénite*.

Arséniate bibasique ($2CuO,AsO^5,3HO$). — On l'obtient en évaporant à 70 degrés une dissolution d'acide arsénique, qu'on a laissée séjourner quelque temps sur du carbonate de cuivre. Petites paillettes nacrées d'un bleu pâle (Debray).

Arséniate tribasique ($3CuO,AsO^5,4HO$). — C'est le résultat de l'action de l'azotate de cuivre sur l'arséniate de chaux, à une température de 50 à 60 degrés. Il se présente sous l'aspect d'une poudre bleue, amorphe (Debray).

$3CuO,AsO^5,5HO$. — C'est la *trichalcite*, qui cristallise en aiguilles verdâtres d'un éclat soyeux.

$5CuO,2AsO^5$. — Salkowski a obtenu ce composé en précipitant le sulfate de cuivre par un léger excès d'arséniate neutre d'ammoniaque. Quand on le prépare avec l'arséniate neutre de soude, il retient toujours un peu de soude, qu'on ne peut lui enlever par des lavages répétés. C'est un précipité d'un bleu clair, devenant vert pâle quand on le calcine.

$4CuO,AsO^5,4HO$. — Ce composé existe dans la nature. C'est l'*olivénite*. Prismes rhomboïdaux de 92°30′, d'une couleur vert sombre. Poussière vert-olivâtre pâle. Dureté, 3. Densité, 4,1 à 4,38. Soluble dans les acides et dans l'ammoniaque.

M. Debray a reproduit l'*olivénite*, en chauffant l'arséniate $AsO^3,3CuO,4HO$, un peu au-dessus de 200 degrés, avec une dissolution concentrée d'azotate de cuivre.

$4CuO,AsO^5,7HO$. — C'est l'*euchroïte*. Elle cristallise en prismes rhomboïdaux droits de 117°20′, d'un vert-émeraude. Dureté, 3,5 à 4. Densité, 3,35 à 3,45.

$5CuO,AsO^5,2HO$. — C'est l'*érinite*. Elle cristallise en lames hexagonales transparentes, d'un vert-émeraude. Dureté, 4,5 à 5. Densité, 4,04. Elle est soluble dans les acides.

$5CuO,AsO^5,5HO$. — *Cornwallite*. Amorphe, d'un vert sombre. Dureté, 4,5. Poids spécifique, 4,16.

$5CuO,AsO^5,9HO$. — *Tirolite*. Prismes rhomboïdaux d'un vert pâle. Dureté, 1 à 2. Densité, 3,02 à 3,01.

$6CuO,AsO^5,3HO$. — *Aphanèse* ou *clinoclase*. Elle cristallise en petites aiguilles d'un bleu très foncé, appartenant au système du prisme rhomboïdal oblique. Dureté, 2,5 à 3. Densité, 4,312. Elle est soluble dans les acides et dans l'ammoniaque.

$8CuO,AsO^5,12HO$. — *Chalcophyllite*. Lames hexagonales d'un vert-émeraude. Dureté, 2. Densité, 2,4 à 2,66. Soluble sans résidu dans l'ammoniaque. Elle contient toujours une notable proportion d'alumine.

La *liroconite* possède encore une composition plus compliquée, qu'on représente par la formule :

$$2Al^2O^3,12CuO,3AsO^5,36HO.$$

Elle cristallise en octaèdres aplatis, d'un bleu clair. Dureté, 2 à 25. Densité, 2,964.

Arséniate de cuivre et de plomb ($3\,CuO,PbO,AsO^5,2\,HO$). — C'est la *bayldonite.* Elle est amorphe, en concrétions vertes. Dureté, 4,5. Densité, 5,55.

Arséniate de cuivre et de fer ($3\,CuO,Fe^2O^3,AsO^5,3\,HO$). — *Chénévixite* naturelle. On la trouve en petites masses d'un vert-olive. Dureté, 4,5. Densité, 3,93.

Arséniate de cuivre et sulfate de nickel. — On a décrit sous le nom de *lindackérite* un minéral très complexe, renfermant de l'acide arsénique, de l'acide sulfurique, des oxydes de cuivre, de nickel et de fer. On a proposé un grand nombre de formules pour représenter sa composition, mais aucune ne paraît satisfaisante.

BORATES CUIVREUX

M. Leroux, en fondant de l'acide borique avec de l'oxydule de cuivre, a obtenu un biborate et un triborate cuivreux. Le premier, coulé sur une plaque de fonte, donne une masse vitreuse, colorée en jaune-citron dans les parties qui ont été refroidies rapidement, et en rouge-orangé dans celles où le refroidissement a été plus lent.

Le triborate donne, dans les mêmes conditions, une sorte de verre dont l'intérieur offre une coloration rouge-orangé, et dont la surface est recouverte d'une pellicule foncée.

BORATES CUIVRIQUES

Ces sels ont été étudiés par H. Rose, au cours d'un travail sur la décomposition des borates par l'eau.

Quand on mêle des solutions concentrées et froides de borate neutre de soude et de sulfate de cuivre, en quantités équivalentes, il se forme un précipité :

$$5\,(CuO,BO^3,HO),4\,(CuO,HO),$$

mêlé à du sulfate de soude et à du sulfate de cuivre basique ; par des lavages à l'eau froide, on arrive à lui enlever entièrement tout le borate de cuivre.

En opérant avec des dissolutions concentrées et chaudes, on obtient un précipité ayant pour composition :

$$5\,(CuO,BO^3,HO),6\,(CuO,HO).$$

En mélangeant des solutions concentrées et froides de borax et de sulfate de cuivre, on obtient un précipité contenant :

$$20\,(CuO,BO^3,HO),13\,(CuO,HO),$$

Il renferme du sulfate basique de cuivre et du sulfate de soude. Les lavages à l'eau froide transforment ce précipité en

$$(CuO,BO^3,HO)(CuO,HO).$$

En lavant à l'eau le précipité qui se forme quand on mêle des solutions chaudes et étendues de borax et de sulfate de cuivre, on obtient le borate plus basique:

$$(CuO,BO^3,HO)(10\,CuO,8\,HO).$$

Ce composé, après une ébullition prolongée avec de l'eau, perd tout son acide borique et se transforme en un hydrate cuivrique:

$$10\,CuO,3\,HO.$$

Laurent, en ajoutant du borax à une dissolution bouillante de sulfate de cuivre, a obtenu un précipité vert, renfermant:

$$4\,CuO,2\,BO^3,5\,HO.$$

D'après Pasternack, quand on ajoute peu à peu 2 parties de sulfate de cuivre à 1 partie de borax, il se forme un précipité de sulfate basique de cuivre. La liqueur filtrée, versée dans une solution chaude de 5 parties de borax, donne par refroidissement un précipité bleu, pour lequel l'auteur propose la formule:

$$5\,CuO,2\,BO^3,12\,HO.$$

Toutefois ce produit ne paraît pas constituer un composé défini.

SILICATES DE CUIVRE

En mêlant une dissolution d'un sel cuivrique avec un silicate alcalin, on obtient un précipité bleu-verdâtre de silicate de cuivre basique. On sait d'ailleurs que la silice, fondue avec l'oxydule de cuivre, à l'abri de l'air, donne un verre d'un rouge-pourpre.

On connaît deux silicates naturels:

La *dioptase* (CuO,SiO^2,HO), cristallise en rhomboèdres de 95°55′, d'un vert-émeraude. Dureté, 5. Densité, 3,27 à 3,35. Infusible. Noircit par la calcination, en donnant de l'eau.

M. Becquerel a reproduit artificiellement ce minéral, en faisant réagir, l'une sur l'autre, deux dissolutions de nitrate de cuivre et de silicate de potasse, séparées par un diaphragme de papier parchemin. La cloison se recouvre, du côté du nitrate de cuivre, d'un dépôt de prismes bleuâtres à pointements rhomboédriques, ayant la forme cristalline et la composition chimique de la dioptase naturelle.

La *chrysocale* ($CuO,SiO^2,2HO$) est amorphe, d'un vert-bleuâtre. Dureté, 2 à 3. Densité, 2 à 2,34. Infusible. Attaquable par l'acide chlorhydrique avec dépôt de silice.

Silicate double de cuivre et d'ammoniaque ($AzH^3,CuO,2SiO^2$). — Quand on traite par l'ammoniaque le précipité de silicate basique obtenu par précipitation, une partie de l'oxyde de cuivre se dissout, et il reste un résidu bleu, insoluble, de silicate double de cuivre et d'ammoniaque. On ne peut le dessécher que dans une atmosphère d'ammoniaque, en présence de chaux vive (Schiff).

CARBONATES DE CUIVRE

On ne connaît pas le carbonate neutre de cuivre.

On a longtemps considéré la *mysorine* comme un carbonate cuivrique neutre; mais, d'après les analyses de Dana, ce minéral ne serait qu'un mélange de malachite et d'oxyde de cuivre.

Azurite ($3CuO,CO^2,HO$). — Elle cristallise en prismes rhomboïdaux obliques de 99°32′, d'un bleu d'azur et d'un éclat vitreux. Dureté, 3,5 à 4,25. Densité, 3,5 à 3,88. Elle se dissout avec effervescence dans les acides et dans l'ammoniaque.

Elle est soluble, à chaud, dans une dissolution concentrée de bicarbonate de soude; après une digestion prolongée, elle laisse déposer par refroidissement une poudre verte, ayant la composition de la malachite (Field).

Chauffée à 200 degrés, elle perd de l'eau et de l'acide carbonique; à 300 degrés, elle laisse un résidu d'oxyde cuivrique, retenant encore un peu d'eau. L'eau bouillante lui enlève son acide carbonique (H. Rose).

M. Debray a reproduit artificiellement l'azurite, en faisant réagir sous pression, dans des tubes scellés, une solution d'azotate de cuivre sur la craie. La réaction s'opère à la longue, à la température ordinaire, et à une pression de 2 ou 3 atmosphères. La craie se recouvre d'abord d'un azotate basique de cuivre, puis se transforme en azurite, cristallisée en globules à surface hérissée. Les équations suivantes rendent compte de ces deux réactions successives:

$$3(CuOAzO^5) + 2(CaOCO^2) = 3CuO,AzO^5 + 2(CaOAzO^5) + 2CO^2,$$
$$3CuO,AzO^5 + CaO,2CO^2,HO = 3CuO,2CO^2,HO + CaO,AzO^5.$$

On ne peut, dans cette expérience, remplacer le carbonate de chaux par un carbonate alcalin. Avec le carbonate de soude, on n'obtient qu'un carbonate double de cuivre et de sodium. La réaction ne réussit bien qu'à froid, parce que la chaleur détruit l'azurite. C'est pourquoi M. Becquerel, en décomposant à 125 degrés, sous pression, une dissolution de chlorure cuivrique par la craie, n'a obtenu que quelques mamelons d'azurite, au milieu d'un dépôt abondant de malachite.

On s'est servi pendant longtemps, sous le nom de *cendres bleues*, de pous-

sière de ce minéral pour l'azurage du papier. En Angleterre, on fabrique, par un procédé tenu secret, des cendres bleues artificielles, ayant la composition de l'azurite naturelle (Phillips). Il est probable qu'on les obtient par une méthode analogue à celle dont M. Debray a fait usage. Quant aux *cendres bleues* du commerce, on les prépare en précipitant le sulfate de cuivre par la chaux; elles ne peuvent donc contenir de carbonate de cuivre.

Malachite ($2CuO,CO^2,HO$). — Elle cristallise en prismes rhomboïdaux obliques de 104° 20′. On la rencontre d'ordinaire en masses fibreuses d'un éclat soyeux, colorées en vert-émeraude. Dureté, 3,5 à 4. Densité, 3,7 à 4.

L'enduit connu sous le nom de *vert-de-gris*, qui se forme sur le cuivre exposé à l'air humide, a la même composition que la *malachite*.

On a trouvé des médailles antiques, recouvertes de petits cristaux de carbonate de cuivre vert et bleu. Les cristaux verts étaient des prismes rhomboïdaux droits, semblables aux cristaux de malachite naturelle (Becquerel).

En mélangeant des solutions froides de sulfate de cuivre et de carbonate de soude ou de potasse, en quantités équivalentes, on obtient un précipité volumineux d'un bleu-verdâtre. Quand on le chauffe dans l'eau qui le tient en suspension, ou qu'on le soumet à une série de lavages à l'eau chaude, il perd la moitié de son eau d'hydratation, et se transforme en malachite, en devenant grenu (H. Rose). On emploie cette poudre verte dans la peinture, sous le nom de *vert minéral*.

Le précipité qu'on obtient avec le bicarbonate de potasse, se comporte d'une façon analogue. En mêlant, au contraire, des dissolutions bouillantes de sulfate de cuivre et de carbonate de soude ou de potasse, on voit le précipité noircir rapidement; il renferme alors 10 pour 100 d'acide sulfurique (H. Rose).

De Senarmont a obtenu une poudre ayant la composition de la malachite: 1° en précipitant, à 160 degrés, un sel cuivrique par une dissolution de bicarbonate de soude saturée d'acide carbonique; 2° en chauffant pendant dix-huit heures, à 225 degrés, du chlorure de cuivre et du carbonate de chaux.

Par une ébullition prolongée avec une dissolution de carbonate d'ammoniaque, l'oxyde de cuivre se transforme partiellement en malachite (Tuttschew).

M. Becquerel a reproduit la malachite cristallisée, en plongeant un bâton de craie dans une dissolution d'azotate de cuivre, marquant 12 à 15 degrés Baumé. Quand il s'est recouvert d'un enduit d'azotate basique, on l'introduit dans une dissolution de bicarbonate de soude à 5 ou 6 degrés Baumé. Au bout de quelques jours, la surface du bâton se tapisse de cristaux verts de malachite.

D'après H. Rose, le précipité de malachite artificielle, obtenu par double décomposition à froid, ne se modifie pas à 150 degrés; à 200 degrés, il se transforme progressivement en oxyde cuivrique noir, qui retient un peu d'eau. La malachite naturelle brunit à 250 degrés, et noircit vers 300 degrés; elle est alors entièrement convertie en oxyde noir, renfermant encore une petite quantité d'eau. Elle se dissout dans le sesquicarbonate d'ammoniaque, en donnant une liqueur d'un beau bleu. La malachite pulvérisée, chauffée à l'ébullition avec une dissolution de carbonate de soude, noircit, en se transformant en carbonate hexa-

basique. Dans les mêmes conditions, elle donne, avec le sesquicarbonate de soude, une dissolution qui ne s'altère pas par une ébullition prolongée (Field).

Carbonate bibasique ($2CuO,CO^2,2HO$). — C'est le précipité bleu qui se forme quand on mêle des dissolutions froides d'un sel cuivrique et de carbonate de potasse ou de soude. Il faut le laver avec de l'eau d'une température inférieure à 10 degrés, et le sécher vers 30 ou 40 degrés. La facilité avec laquelle il se transforme en malachite tient, d'après Rose, à ce qu'il retient de l'alcali.

M. Favre a obtenu des croûtes cristallines d'un vert-bleuâtre, ayant la composition de cet hydrate, en abandonnant à l'air la solution ammoniacale d'où s'est déjà déposé le carbonate d'oxyde de cuproammonium.

En présence de l'eau, cet hydrate perd un équivalent d'eau à 90 degrés, en se transformant en malachite. Convenablement desséché, il ne se déshydrate pas à 110 degrés. Il ne commence à se décomposer que vers 180 degrés, en perdant à la fois de l'eau et de l'acide carbonique.

Carbonate tribasique ($3CuO,CO^2,2HO$). — Les carbonates de cuivre se dissolvent dans le sesquicarbonate d'ammoniaque. L'addition d'alcool à cette dissolution y fait naître un précipité de carbonate d'oxyde de cuproammonium. On décante l'eau mère, et on l'étend d'une grande quantité d'eau ; il se précipite un sel bleu. C'est un carbonate tribasique à 3 équivalents d'eau. Séché à 110 degrés, il perd une molécule d'eau en prenant la teinte verte de l'acétate de cuivre. Ce nouvel hydrate se décompose à 170 degrés, en perdant de l'eau et de l'acide carbonique (Favre). Struve, en décomposant par l'eau le carbonate cuproso-sodique, a obtenu une poudre vert pâle de carbonate basique de cuivre :

$$5CuO,2CO^2,6HO.$$

Carbonate hexabasique. — En ajoutant du sulfate de cuivre à une solution de sesquicarbonate de soude en excès, et faisant bouillir longtemps le mélange, on obtient un précipité vert de malachite. On filtre, et on additionne la liqueur de sulfate de cuivre : il se forme un précipité noir de carbonate hexabasique. Quand on chauffe l'eau qui le tient en suspension, il ne perd son acide carbonique qu'à la longue ; mais, quand, après l'avoir lavé, on le fait bouillir avec de l'eau pure, il se transforme rapidement en oxyde cuivrique noir. On obtient encore le carbonate hexabasique noir, en chauffant pendant quelques minutes, à l'ébullition, la malachite pulvérisée, ou le carbonate bibasique artificiel, avec une solution de carbonate de soude. La décomposition commence déjà vers 50 degrés, elle s'annonce par le dégagement d'acide carbonique et la coloration brune de la poudre en suspension (Field).

Carbonate octobasique ($8CuO, CO^2, 5HO$). — En traitant le carbonate bibasique de cuivre par une solution de carbonate neutre de soude, on obtient une poudre brune de carbonate octobasique, que des lavages prolongés n'altèrent pas (Deville).

CARBONATE DE POTASSE ET DE CUIVRE

En traitant le carbonate de cuivre par le carbonate de potasse, Berzelius avait obtenu un sel cristallisé, qu'il avait pris pour un carbonate double de cuivre et de potasse anhydre. Sainte-Claire Deville a reconnu depuis que c'est un carbonate double cuivrico-sodique, dont la formation est due à la présence de la soude dans le carbonate de potasse du commerce.

Quand on mêle une dissolution de nitrate cuivrique avec du bicarbonate de potasse, on obtient une liqueur d'un bleu intense, qui laisse déposer, au bout de quelques heures, de petits cristaux soyeux, ayant pour composition :

$$(5\,CuO,4\,CO^2),CO^2KO,10\,HO.$$

(Deville.)

CARBONATE DE SOUDE ET DE CUIVRE

Ce sel double se produit avec beaucoup plus de facilité que le précédent. Il suffit, pour l'obtenir, de faire digérer, pendant quelques instants, du carbonate de cuivre bleu avec une dissolution de carbonate de soude, à une température de 40 à 50 degrés.

Le carbonate double de soude et de cuivre cristallise en prismes droits rhomboïdaux de 123°14′, terminés par des pointements à quatre faces. Il se décompose à basse température, en donnant de l'eau, de l'acide carbonique, et un mélange d'oxyde cuivrique et de carbonate de soude.

Sa composition est exprimée par la formule :

$$CuOCO^2,NaOCO^2,3\,HO.$$

M. Becquerel a obtenu ce composé par un procédé analogue à celui qui lui a servi à reproduire la malachite.

D'après Struve, il se forme quand on met en contact, à travers une vessie ou un papier parchemin, deux dissolutions de bicarbonate de soude et de sulfate de cuivre.

M. Debray, en chauffant du bicarbonate de soude avec de l'azotate de cuivre à 160 degrés, a obtenu un carbonate double cristallisé, auquel il assigne la formule :

$$CuOCO^2,NaOCO^2.$$

ANTIMONITE DE CUIVRE

Berzelius l'a décrit comme un corps d'un vert pâle, insoluble dans l'eau.

Le cuivre rosette provenant de minerais antimonifères, traité par l'acide azotique froid, laisse un résidu de paillettes hexagonales transparentes, d'un jaune d'or; leur composition, d'après les analyses de Stromeyer, correspond à la formule :

$$3Cu^2O,SbO^3.$$

Le cuivre de Goslar, soumis successivement à l'action de l'acide azotique et d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool, donne des paillettes hexagonales d'un grand éclat, d'un jaune-vert pâle, qui constituent un antimonite double de cuivre et de nickel :

$$7CuO,5NiO,SbO^3.$$

ANTIMONIATE DE CUIVRE

On l'obtient par double décomposition. C'est une poudre cristalline d'un vert pâle, insoluble dans l'eau. Elle devient bleue par la dessiccation. Calcinée, elle perd 19,5 pour 100 d'eau en noircissant. Au rouge, elle devient incandescente pendant un instant. Après refroidissement, sa couleur est d'un blanc-verdâtre. Dans cet état, elle est insoluble dans les alcalis et les acides. Sur le charbon, elle se réduit avec une faible explosion en cuivre antimonifère d'un rouge pâle.

STANNATE CUIVREUX

En mêlant une dissolution alcaline de protochlorure d'étain avec de l'azotate de cuivre, il se forme un précipité vert, qui passe ensuite au jaune, puis au rouge. A l'air, il s'oxyde rapidement (Leykauf).

STANNATES CUIVRIQUES

Stannate cuivrique hydraté ($CuOSnO^2,3HO$). — C'est une poudre verte, qu'on obtient en précipitant un sel cuivrique par le stannate de potasse (Moberg). Elsner en a proposé l'emploi comme matière colorante.

Stannate de cuivre et d'étain. — Lenssen a étudié, dans les conditions l s plus variées, l'action de la solution de protochlorure d'étain, additionnée d'acide tartrique et d'un carbonate alcalin, sur l'oxyde de cuivre également dissous dans un mélange de carbonate alcalin et d'acide tartrique.

En versant la solution stanneuse, par petites portions, dans la liqueur cuprique chaude, on obtient un précipité orange, renfermant du protoxyde de cuivre et du bioxyde d'étain.

En ajoutant, au contraire, la solution cuprique à la solution stanneuse chaude, il se forme un précipité couleur chair, renfermant surtout du protoxyde d'étain. Par une nouvelle addition d'oxyde de cuivre, le précipité passe au rouge; il ne contient plus alors que du protoxyde de cuivre et du bioxyde d'étain.

En présence des alcalis caustiques, quand on emploie le protoxyde d'étain en excès et qu'on fait bouillir la liqueur, il se précipite une poudre noire très fine, ayant pour composition :

$$Cu^2O,3\,SnO,SnO^2,5\,HO.$$

MOLYBDATES DE CUIVRE

Molybdates acides. — D'après Ullik, en faisant digérer 1 équivalent de carbonate de cuivre avec une dissolution de 4 équivalents d'acide molybdique, et abandonnant la liqueur filtrée à l'évaporation spontanée, on obtient un mélange d'aiguilles et de mamelons bleu de ciel, ayant pour composition :

$$CuO,3\,MoO^3,9\,HO.$$

Soumis à une évaporation rapide sur une plaque de verre, le même liquide donne une masse gommeuse bleue, contenant :

$$2\,CuO,6\,MoO^3,13\,HO.$$

Molybdate basique ($4CuO, 3MoO^3, 5HO$). — Il se précipite sous forme d'une poudre amorphe verte, quand on décompose une dissolution bouillante de sulfate cuivrique par le molybdate d'ammoniaque ordinaire. Il faut jeter immédiatement le précipité sur un filtre, et le laver rapidement, si l'on veut éviter la formation d'autres sels basiques (1) (Struve).

Molybdate de cuivre et d'ammoniaque. — L'évaporation des eaux mères du sel précédent donne le molybdate ammoniaco-cuivrique :

$$CuO,AzH^4O,5\,MoO^3,9\,HO.$$

Ce sel double se forme encore quand on mêle une solution froide de sulfate de cuivre avec un excès de molybdate d'ammoniaque.

Il est en petits cristaux rhomboédriques d'un blanc-bleuâtre, solubles dans l'eau chaude (Struve).

TUNGSTATES DE CUIVRE

Tungstate cuproso-cuprique. — Zetnow, en fondant équivalents égaux de

(1) *Jahresbericht* (1854), p. 350.

sulfate de cuivre anhydre et de tungstate de soude, et reprenant par l'eau, a obtenu une poudre brune cristalline, renfermant :

$$2(CuOWO^3),Cu^2OWO^3 \quad (1).$$

Tungstate cuivrique neutre ($CuOWO^3,2HO$). — On le prépare par double décomposition. C'est une poudre verte, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide phosphorique et l'acide acétique, ainsi que dans l'ammoniaque. Sous l'action de la chaleur, ce sel se déshydrate en se colorant en jaune-brun. Au rouge, il fond, et donne par refroidissement une masse cristalline bleue (2) (Anthon).

Tungstate cuivrique acide ($CuO,2WO^3,4HO$). — Précipité vert clair, insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque. L'acide nitrique le transforme en une masse gélatineuse.

Tungstate de cuivre et de chaux [$CuOWO^3,2(CaOWO^3)$]. — C'est la *cuproschéelite;* elle cristallise en grains d'un vert-pistache, ou d'un vert-olive. Dureté, 4,5 à 5.

Métatungstate de cuivre ($CuO,4WO^3,11HO$). — On l'obtient sous forme de lamelles, en décomposant une solution de métatungstate de baryte par le sulfate de cuivre (3) (Scheibler).

Tungstoborate de cuivre ($2CuO,BoO^3,9WO^3,19HO$). — M. D. Klein l'a obtenu en cristaux d'un bleu pâle, très solubles dans l'eau. Sa solution saturée a une densité de 2,6. Chauffé à 165 degrés, il perd 14 équivalents d'eau et devient blanc.

URANATE DE CUIVRE ($CuO,2U^2O^3$)

La *chalcolite,* fondue avec le carbonate de soude, se transforme en phosphate de soude et en un uranate cristallin, dont la couleur rappelle celle de l'aventurine (4) (Debray).

VANADATES DE CUIVRE

Métavanadate cuivrique (CuO,VO^5). — L'addition d'alcool à un mélange de dissolutions aqueuses d'un sel cuivrique et d'un métavanadate alcalin, donne un précipité jaune de métavanadate de cuivre. Sa dissolution dans l'eau donne, par l'évaporation, une masse jaune amorphe (Berzelius).

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXX, p. 255.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. IX, p. 346.
(3) *Ibid.*, t. LXXXIII, p. 317.
(4) *Annales de chimie et de physique* (5), t. XXVIII, p. 404.

Bivanadate cuivrique ($CuO, 2VO^5$). — On l'obtient sous forme de croûtes cristallines jaunes, en mêlant des solutions de sulfate de cuivre et de bivanadate de potasse.

La *volborthite* naturelle est, d'après Credner, un vanadate de cuivre hydraté. Elle cristallise en petites lamelles hexagonales vertes ou jaunes.

La *calcovolborthite* est un vanadate de cuivre et de chaux hydraté

La *chiléite* est un vanadate de cuivre et de plomb.

CHROMATES DE CUIVRE

Kopp, en faisant dissoudre de l'oxyde de cuivre dans une dissolution d'acide chromique, avait cru obtenir du chromate cuivrique neutre isomorphe avec le sulfate. D'après Gmelin, ces cristaux ne seraient que du sulfate de cuivre, dont la formation serait due à l'acide sulfurique que contient presque toujours l'acide chromique du commerce.

Bichromate cuivrique. — On fait dissoudre de l'oxyde de cuivre dans l'acide chromique étendu, et on évapore. Il se dépose d'abord des cristaux verts. L'eau mère, ainsi débarrassée des sulfates, abandonne, après concentration dans le vide, des cristaux foncés, qui, d'après Dröge, renferment :

$$CuO, 2CrO^3, 2HO.$$

Ce sel se déshydrate à 100 degrés. Il est déliquescent, et très soluble dans l'eau, l'alcool et l'ammoniaque. Sa solution aqueuse, soumise à l'ébullition, donne un précipité de chromate basique (1).

Chromate basique ($3CuO, CrO^3, 2HO$). — Malaguti et Sarzeau l'ont obtenu en mélangeant deux dissolutions bouillantes de chromate neutre de potasse et de sulfate de cuivre. Il faut laver à plusieurs reprises, à l'eau bouillante, le précipité brun-chocolat de chromate de cuivre, pour le débarrasser complètement des dernières traces de potasse.

Suivant Böttger, il se forme encore lorsque l'on fait bouillir l'oxyde de cuivre avec une solution de bichromate de potasse; il est alors coloré en jaune-brun.

Le chromate basique ne perd son eau qu'à 260 degrés, en devenant presque noir; il s'hydrate de nouveau au contact de l'eau. La potasse le décompose en mettant l'oxyde de cuivre en liberté. L'ammoniaque le dissout en se colorant en vert; cette dissolution abandonne, par refroidissement, des cristaux de chromate cuivrique ammoniacal :

$$10AzH^3, 3CuO, 2CrO^3, 2HO.$$

Le sous-chromate anhydre, traité à plusieurs reprises par l'acide chlorhy-

(1) *Ann. pharm.*, t. CI, p. 39.

drique, laisse un résidu noir-bleuâtre de chromite cuivrique, $CuOCr^2O^3$ (Persoz).

Chromate de cuivre et de potasse ($3CuO,KO,3CrO^3,2HO$). — En mêlant des dissolutions froides de sulfate de cuivre et de chromate de potasse neutre, il se forme, d'après Gerhardt, un précipité de chromate double (1).

On peut encore l'obtenir en versant une lessive de potasse dans un mélange de deux dissolutions de sulfate cuivrique et de bichromate de potasse; ou bien en versant une solution de bichromate de potasse sur de l'hydrate cuivrique récemment précipité (Knop).

C'est une poudre cristalline d'un brun clair, formée de paillettes hexagonales microscopiques. Elle est fort peu soluble dans l'eau, qui la décompose à l'ébullition en sous-chromate de cuivre et bichromate de potasse.

Chromate de cuivre et de plomb ($CuO,2PbO,2CrO^3$). — C'est la *vauquelinite*. On la rencontre en petits cristaux d'un vert-olive, solubles dans les acides. Dureté, 2,5 à 3. Densité, 5,5 à 5,78.

PERMANGANATE DE CUIVRE

Mitscherlich l'a préparé par double décomposition à l'aide du permanganate d'argent. C'est un sel déliquescent.

La *crednerite* est un manganite de cuivre anhydre. La *lampadite* est un manganite hydraté.

(1) *Journal de pharmacie* (3), t. XII, p. 57.

CHAPITRE V

SULFOSELS DE CUIVRE

SULFOTELLURITE TRICUIVRIQUE ($3\,CuS,TeS^2$)

C'est un précipité brun qui noircit par la dessiccation. Soumis à la distillation, il dégage du soufre.

HYPOSULFOPHOSPHITES DE CUIVRE

C'est à Berzelius qu'on doit la découverte de ces composés, ainsi que des sulfophosphites et des sulfophosphates.

Hyposulphophosphite cuivreux (Cu^2S,PS). — C'est le résidu de la calcination de l'hyposulfophosphite cuivrique. On l'obtient encore par l'action du protosulfure de phosphore sur une dissolution ammoniacale de chlorure cuivreux. Poudre brune. Chauffée à l'air, elle se décompose avec une faible lueur en donnant de l'acide sulfureux.

Hyposulfophosphite dicuivreux ($2\,Cu^2S,PS$). — Poudre rouge-brun. On l'obtient en calcinant au rouge le sel précédent dans une cornue.

Hyposulfophosphite cuivrique (CuS,PS). — On le prépare en mêlant, dans un tube à boules, du sulfure cuivrique, obtenu par précipitation et desséché dans le vide, avec du protosulfure de phosphore. La chaleur dégagée dans la réaction volatilise l'excès de sulfure de phosphore; on en chasse les dernières traces par une légère calcination dans un courant d'hydrogène. L'hyposulfophosphite reste sous forme d'une masse brune. Chauffé à l'air, il brûle avec la flamme du phosphore. Calciné en vase clos, il laisse un résidu d'hyposulfophosphite cuivreux.

SULFOPHOSPHITE CUIVREUX ($2\,Cu^2S,PS^3$)

On prépare du bisulfure de cuivre, par l'action d'un polysulfure alcalin sur une solution ammoniacale de cuivre; on lave le produit et on le sèche dans le vide, puis on le mélange avec du protosulfure de phosphore. La combinaison s'effectue avec un dégagement de chaleur considérable. On chasse l'excès de

sulfure de phosphore, en chauffant très légèrement le produit de la réaction dans un courant d'hydrogène. Il reste une poudre jaune foncé, ii lammable.

Chauffé au rouge naissant dans une cornue, le sulfophosphite cuivreux laisse un résidu d'hyposulfophosphite dicuivreux.

SULFOPHOSPHATES CUIVRIQUES

Sulfophosphate dicuivrique ($2CuS,PS^5$). — Il se forme quand on chauffe doucement un mélange de 2 équivalents d'hyposulfophosphite cuivrique avec 4 équivalents de soufre.

Dans cette réaction, 1 équivalent de phosphore est mis en liberté :

$$2(CuS,PS) + 4\,S = 2CuS,PS^5 + PS.$$

L'excès de sulfure de phosphore se volatilise. Toutefois le produit est généralement basique.

Sulfophosphate octocuivrique ($8\,CuO,PS^5$). — C'est une poudre jaune, qu'on obtient en calcinant modérément le composé précédent.

SULFOARSÉNITES DE CUIVRE

Sulfoarsénite cuivreux ($3\,Cu^2S, 2\,AsS^3$). — C'est la *binnite* naturelle. Elle cristallise en dodécaèdres rhomboïdaux d'un gris d'acier. Dureté, 4,5. Densité, 4,48.

Sulfoarsénite de cuivre et de fer [$4\,(Cu^2Fe)S,AsS^3$]. — C'est la *tennantite*. Elle cristallise en tétraèdres et en dodécaèdres rhomboïdaux d'un éclat métallique. Dureté, 3,5 à 4. Densité, 4,3 à 4,5.

Sulfoarsénites cuivriques. — $2\,CuS,AsS^3$. — Précipité noir, obtenu par double décomposition. Il prend l'éclat métallique sous le brunissoir. Quand on le chauffe, il distille d'abord du soufre, puis de l'orpiment ; le résidu a l'aspect d'une masse métallique à moitié fondue.

$3\,CuS,AsS^3$. — Flocons d'un brun clair, qui se précipitent quand on vers de l'acide chlorhydrique dans les eaux mères du sel suivant.

$12\,CuS,AsS^3$. — Masse d'un rouge-brun, insoluble dans l'eau. On l'obtient en ajoutant de l'hydrate d'oxyde de cuivre à une dissolution de sulfoarsénite de potasse, jusqu'à ce que la couleur du liquide ne s'altère plus.

SULFOARSÉNIATE DE CUIVRE (CuS, AsS^5)

C'est le précipité qui se forme quand on traite par l'hydrogène sulfuré une liqueur acide, contenant de l'acide arsénique et un sel cuivrique. Quand la liqueur contient un excès d'acide arsénique, on obtient d'abord un précipité noir de sulfoarséniate, puis un précipité jaune de pentasulfure d'arsenic.

Une dissolution de sulfoarséniate de soude donne également, en présence des sels de cuivre au maximum, un précipité de sulfoarséniate cuivrique.

En présence du sulfure d'arsenic, le sulfure de cuivre est partiellement soluble dans le sulfure d'ammonium. L'ammoniaque étendue décompose le sulfoarséniate cuivrique, et ne dissout que le sulfure d'arsenic. Concentrée, elle dissout aussi un peu de sulfure de cuivre, en se colorant en brun.

Sulfoarséniate de cuivre et de fer ($3Cu^2S, 3FeS, AsS^5$). — C'est l'*épigénite*. Elle est en petits prismes rhomboïdaux droits, d'un gris d'acier. Dureté, 3,5.

SULFOCARBONATE DE CUIVRE

Il se précipite, sous forme d'une poudre brun-noir, quand on mêle une dissolution de sulfocarbonate de chaux avec un sel cuivrique. Soumis à la distillation, il donne d'abord du sulfure de carbone, puis un sublimé de soufre, et laisse un résidu de sulfure cuivreux.

SULFOANTIMONITES DE CUIVRE

Sulfoantimonite cuivreux (Cu^2S, SbS^3). — C'est la *wolfsbergite ;* elle cristallise en prismes rhomboïdaux droits de 135°,12', d'un gris de plomb. Dureté, 3,5. Densité, 4,75 à 5.

Sulfoantimonite de cuivre et de plomb ($Cu^2S, 2PbS, SbS^3$). — C'est la *bournonite*. Prismes rhomboïdaux droits de 93°40', d'un gris d'acier. Dureté, 2,5 à 3. Densité, 5,7 à 5,9.

L'*aikinite* est un sulfoantimonite de cuivre, plomb et bismuth.

Sulfoantimonite de cuivre et de fer [$4(Cu^2Fe)S, SbS^3$]. — C'est la *panabase*, ou cuivre gris. Tétraèdre, d'un éclat métallique et d'un gris d'acier. Dureté, 3 à 4. Densité, 4,5 à 5,2. Elle contient souvent de l'arsenic et quelquefois de l'argent, du zinc et du mercure. L'acide azotique l'attaque, en laissant un résidu composé de soufre et d'oxyde d'antimoine. La potasse lui enlève du sulfure d'antimoine et d'arsenic.

SULFOANTIMONIATE DE CUIVRE

En précipitant une dissolution de sulfate de cuivre par le sel de Schlippe, on obtient, quand le sel de cuivre n'est pas employé en excès, un précipité noir ayant pour composition :

$$2\,CuS, CuS, SbS^5.$$

Par la calcination, ce composé perd du soufre et donne une masse fondue de :

$$3\,Cu^2S, 2\,SbS^3.$$

(Rammelsberg.)

SULFOBISMUTHITES DE CUIVRE

Ils existent à l'état naturel; on en connaît trois :

L'*emplectite* (Cu^2S, BiS^3). Cristaux aciculaires d'un blanc d'étain, doués de l'éclat métallique. Densité, 5,13 à 5,26.

La *wittichenite* ($3\,Cu^2S, BiS^3$). Masses compactes d'un gris d'acier. Dureté, 3,5. Densité, 4,3 à 5.

La *klaprothite* ($3\,Cu^2S, 2\,BiS^3$).

Sulfobismuthites de cuivre et de plomb. — On en connaît deux :

L'*aikinite* ($CuPbBiS^6$). En aiguilles d'un gris de plomb. Dureté, 2 à 2,5. Densité, 6,1 à 6,8.

La *chiviatite* ($Cu^2S, 4\,PbS, 8\,BiS^3$). En masses d'un éclat métallique, et d'un gris de plomb. Densité, 6,92.

SULFOMOLYBDATES DE CUIVRE

Berzelius en a décrit deux :

Le sulfomolybdate (CuS, MoS^3);

Le persulfomolybdate (CuS, MoS^4).

Ce sont des précipités d'une couleur brune.

SULFOTUNGSTATE DE CUIVRE (CuS, WS^3)

Précipité d'une couleur de foie, devenant brun par la dessiccation (Berzelius).

CHAPITRE VI

BASES AMMONIACALES DU CUIVRE

L'ammoniaque s'unit en proportions diverses aux sels de cuivre anhydres ou hydratés, en donnant un grand nombre de bases ammoniacales.

On distingue deux séries de ces composés, correspondant aux sels cuivreux et cuivriques.

Ils ont pour caractère commun de perdre facilement tout ou partie de leur ammoniaque, sous l'action d'une chaleur modérée, ou même en présence de l'eau employée en excès. Les acides exercent sur eux une action décomposante du même ordre.

En général ces bases présentent d'autant moins de stabilité, qu'elles renferment une plus grande proportion d'ammoniaque.

Ainsi le chlorure $3AzH^3,CuCl$ chauffé à 149 degrés, perd 2 équivalents d'ammoniaque, en donnant le composé :

$$AzH^3,CuCl.$$

A une température plus élevée, celui-ci donne du sel ammoniac et du chlorure cuivreux.

De même, le sulfate $2AzH^3,CuOSO^3,HO$ perd, à 149 degrés, 1 équivalent d'eau et 1 équivalent d'ammoniaque. A 205 degrés, il perd une nouvelle quantité d'ammoniaque, et se transforme en

$$AzH^3,2CuOSO^3.$$

Ce nouveau sel, chauffé à 260 degrés, laisse un résidu de sulfate de cuivre anhydre.

L'action d'une température élevée fait subir, à un certain nombre de bases ammoniacales, une décomposition plus profonde. Ils se détruisent en dégageant de l'azote, et laissant un résidu de cuivre métallique. La réaction est quelquefois explosive.

M. Gautier admet que toutes ces combinaisons dérivent d'un radical cupro-ammoniacal diatomique :

$$\left(Az\left\{\begin{matrix}Cu''\\H\\H\\H\end{matrix}\right.\right)'' \text{ (notation atomique).}$$

Dans cette hypothèse, le chlorure monammonié correspondant pourrait s'écrire :

$$\begin{array}{l} H^3AzCl \\ \quad | \\ \quad CuCl. \end{array}$$

Le chlorure diammonié serait :

$$\left(\begin{array}{l} Az \\ | \\ Az \end{array} \begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} H^3 \\ Cu' \end{array} \right. \\ \left\{ H^3 \right. \end{array} \right)'' Cl^3.$$

Et l'on pourrait rendre compte, d'une façon analogue, de la constitution des combinaisons polyammoniacales que M. Gautier assimile, par un rapprochement ingénieux, aux composés polyéthyléniques.

Cet édifice compliqué subit, sous l'influence des hydracides, une transposition moléculaire. C'est ainsi que l'action de l'acide chlorhydrique sur les chlorures cuprosoammoniques :

$$AzH^3,Cu^2Cl,$$
$$2Az^3H,Cu^2Cl,$$

donne les chlorosels correspondants :

$$AzH^4Cl,Cu^2Cl,$$
$$2AzH^4Cl,Cu^2Cl,HO,$$

qui sont de véritables sels doubles.

Sans nous étendre plus longtemps sur cette intéressante tentative de classification, qui relie d'une façon si heureuse la chimie minérale et la chimie organique, nous allons aborder l'histoire individuelle de chacun de ces composés.

AMMONIURE DE CUIVRE

Weyl, en faisant réagir le chlorure cuivrique ammoniacal sur l'ammoniure de sodium, a obtenu une masse fondue d'un bleu foncé, à éclat métallique, qu'il considère comme un ammoniure de cuivre :

$$AzH^3Cu.$$

De son côté, M. Kern, en électrolysant un mélange de sulfate de cuivre et de sel ammoniac, a vu se former, au pôle négatif, une masse spongieuse, qui paraît être une combinaison de cuivre et d'ammonium.

OXYDES DE CUPROAMMONIUM

Oxyde de cuprosoammonium. — La dissolution ammoniacale bleue d'oxyde de cuivre, mise en contact avec de la tournure de cuivre, se décolore progressivement. On admet qu'elle contient alors de l'oxyde cuivreux en dissolution.

En dissolvant directement l'hydrate d'oxyde cuivreux dans l'ammoniaque, on obtient pareillement une dissolution incolore, bleuissant rapidement à l'air. Cette liqueur jouit de propriétés réductrices énergiques. En présence de l'acétylène, elle donne un précipité rouge explosif d'oxyde de cuprosacétyle.

Oxyde de cupricoammonium. — Nous ne reviendrons pas sur le mode de préparation du réactif de Schweitzer.

D'après M. Péligot, il contient des azotites de cuivre ammoniacaux que nous décrirons plus loin. La proportion d'oxygène qui se fixe sur le cuivre, est précisément double de celle qui se fixe sur l'ammoniaque (Berthelot et Péan de Saint-Gilles). Ce n'est donc pas, à proprement parler, une dissolution d'oxyde cuivrique dans l'ammoniaque. Ajoutons que cette liqueur est réduite par le phosphore et le zinc, et qu'étendue de beaucoup d'eau, elle donne un précipité d'hydrate cuivrique.

Malaguti et Sarzeau ont retiré un oxyammoniure de cuivre des eaux mères de la préparation du chromate de cuproammonium. Après les avoir refroidies pour les débarrasser de la plus grande partie de ce sel, ils les ont soumises à l'évaporation spontanée, en présence de chaux vive, dans une atmosphère d'ammoniaque. Ils ont ainsi obtenu de grandes aiguilles bleues, retenant encore du chromate d'ammoniaque. On les a purifiées en les abandonnant sous une cloche, en présence d'une solution concentrée d'ammoniaque. Dans ces conditions, l'oxyammonium tombe en déliquescence, en donnant un liquide bleu, qu'on peut séparer facilement du chromate ammoniacal, qui reste à l'état solide. Une nouvelle évaporation du liquide donne de longues aiguilles bleues d'oxyammoniure cuivrique :

$$2AzH^3,CuO,4HO.$$

Ce sel est déliquescent, facilement décomposable par l'air et par l'eau. Calciné dans un tube fermé à un bout, il dégage de l'ammoniaque et de l'eau, et laisse un résidu de cuivre métallique. Quand on chauffe un amas de cristaux d'oxyammoniure, dès qu'un point a atteint le rouge, l'ignition se propage de proche en proche ; chaque cristal se dilate dans le sens de l'axe, en s'allongeant considérablement, et se transforme en un tube mince de cuivre métallique, pointillé d'oxyde.

Kane, en traitant le chlorure cuivrique par l'ammoniaque, a obtenu une fois un précipité bleu, se décomposant vers 149 degrés, en donnant de l'ammoniaque, de l'azote, de l'eau, et un résidu contenant de l'oxyde cuivreux et du cuivre

métallique. D'après l'auteur, ce précipité serait un oxyde de cuivre ammoniacal ayant pour composition :

$$2\,AzH^3,3\,CuO,6\,HO.$$

SULFURE DE CUPROAMMONIUM ($AzH^4S,2\,CuS^3$)

Peltzer l'a découvert en versant dans le sulfhydrate d'ammoniaque une solution ammoniacale de sulfate de cuivre, jusqu'à ce que le précipité ne se redissolve plus, filtrant, et abandonnant la liqueur à elle-même, à l'abri de l'air. Il se dépose du soufre et du sulfure de cuproammonium.

Bloxam l'obtient en faisant bouillir quelques minutes du sulfure de cuivre, récemment précipité et bien lavé, avec du sulfure d'ammonium.

Enfin, d'après Vohl, un procédé de préparation commode consiste à verser peu à peu une dissolution de chlorure cuivreux dans du chlorure d'ammonium, dans une dissolution de polysulfure d'ammonium, recouverte d'une couche de pétrole, jusqu'à ce qu'il se forme un précipité persistant. On peut remplacer le chlorure cuivreux par un mélange de chlorure cuivrique et d'hyposulfite de soude, ou bien encore par une dissolution ammoniacale de sulfite cuproso-ammoniacal de Rogojski.

Le sulfure de cuproammonium cristallise en aiguilles d'un rouge-grenat, groupées en étoiles. Il s'oxyde très rapidement à l'air, et perd facilement du sulfure d'ammonium en devenant noir. Il reprend sa couleur primitive quand on le soumet à l'action du sulfure d'ammonium gazeux et sec. Il est partiellement soluble dans l'eau, en donnant une solution jaune, qui passe progressivement au vert en se troublant. La potasse le décompose à chaud, avec dégagement d'ammoniaque ; à la longue, il se forme un précipité noir de sulfure de cuivre. L'ammoniaque et le carbonate de soude le dissolvent sans le décomposer. L'acide chlorhydrique en dégage de l'hydrogène sulfuré, et laisse un résidu noir, qui ne contient pas de soufre libre. Chauffé avec de l'acide azotique, le sulfure de cuproammonium s'oxyde avec formation de soufre.

Toutes ces réactions confirment la formule que nous avons donnée plus haut.

CHLORURE CUPROSOAMMONIQUE

La solution de chlorure cuivreux dans l'ammoniaque est incolore. A l'air, elle bleuit rapidement. C'est un réducteur énergique, surtout en présence des sels d'argent qu'elle ramène immédiatement à l'état métallique.

L'ammoniaque, à 21 degrés Cartier, donne une liqueur qui contient par litre 139gr,80 de chlorure cuivreux. Étendue d'eau jusqu'à ne plus marquer que 18 degrés, elle n'en dissout plus que 92gr,80 (Millon et Commaille).

En faisant bouillir une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque avec de la

limaille de cuivre, jusqu'à ce qu'il commence à se dégager des quantités notables d'ammoniaque, on obtient des cristaux blancs, qui ont pour composition :

$$AzH^3,Cu^2Cl.$$

Il se dépose en même temps de longs prismes violets très altérables, d'un ammoniure cuprosocuprique :

$$2AzH^3,Cu^2Cl,CuCl,HO.$$

Ils se déshydratent à 100 degrés. Calcinés à l'air, ils donnent de l'eau, de l'ammoniaque, du sel ammoniac, et laissent un résidu de chlorure cuivreux. L'eau, l'alcool et les acides les décomposent.

Une solution bouillante de chlorure d'ammonium, les transforme en une poudre bleue d'oxychlorure cuivrique, $3CuO,CuCl$ (Ritthausen).

M. Dehérain, en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec sur du chlorure cuivreux placé dans une cornue, a obtenu trois produits différents, suivant la température :

A froid, on obtient le composé AzH^3,Cu^2Cl, qui donne avec l'acide chlorhydrique un chlorosel, Cu^2Cl,AzH^4Cl, en aiguilles blanches, tellement altérables, qu'on ne peut les conserver que dans leur eau mère.

En chauffant légèrement, on obtient un produit noir amorpbe, $2Cu^2Cl,AzH^3$, qui donne, quand on le dissout dans l'acide chlorhydrique, le sel $2Cu^2Cl,AzH^4Cl$.

Par une action prolongée du gaz ammoniac, il se forme une combinaison peu stable, dont la formule probable est $Cu^2Cl,2AzH^3$. Ce composé donne, en effet, avec l'acide chlorhydrique, un sel ayant pour composition :

$$Cu^2Cl,2AzH^4Cl,HO.$$

Quand on fait bouillir une dissolution de protochlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique, avec un très léger excès d'ammoniaque, on obtient des cristaux blancs, ayant pour composition $Cu^2Cl,AzH^3,2HO$. L'acide chlorhydrique les transforme en Cu^2Cl,AzH^4Cl. Enfin, par l'action de l'oxygène sur le protochlorure de cuivre ammoniacal, il se forme des aiguilles bleues, très altérables, ayant pour composition :

$$Cu^3Cl^2O,2AzH^3,3HO.$$

CHLORURES CUPRICOAMMONIQUES

Une dissolution de chlorure cuivrique, saturée de gaz ammoniac jusqu'à ce que le précipité qui se forme d'abord se soit entièrement redissous, laisse déposer par refroidissement des octaèdres d'une couleur bleu foncé, ayant pour formule :

$$2AzH^3,CuCl,HO$$

On ne peut les dessécher sans qu'ils prennent une teinte verte, due à une perte d'ammoniaque. Chauffés à 149 degrés, ils perdent toute leur eau et la moitié de leur ammoniaque. Le résidu est une poudre d'un vert-pomme renfermant :

$$AzH^3,CuCl.$$

Ce composé se forme encore quand on fait passer le gaz ammoniac sur le chlorure cuivrique fortement chauffé (Graham). A une température plus élevée, il se décompose à son tour, en donnant de l'ammoniaque, de l'azote, du chlorhydrate d'ammoniaque et du chlorure cuivreux.

A froid, le chlorure cuivrique absorbe avidement le gaz ammoniac, en se transformant en une poudre bleue, ayant pour composition :

$$3\,AzH^3,CuCl.$$

Chauffée à 149 degrés, elle perd 2 équivalents d'ammoniaque. A une température plus élevée, elle dégage de l'ammoniaque et du sel ammoniac, en laissant un résidu de chlorure cuivreux. Elle donne avec l'eau une dissolution bleue (Faraday, H. Rose).

En abandonnant à l'air les eaux mères de la préparation de l'ammoniure cuprosocuprique décrit plus haut, on obtient des cristaux cubiques verts d'un ammoniure :

$$AzH^3,CuCl,AzH^4Cl.$$

(Ritthausen.)

BROMURES CUPROAMMONIQUES

Rammelsberg en a décrit deux :

En saturant d'ammoniaque une dissolution concentrée de chlorure cuivrique, puis ajoutant de l'alcool, on obtient un précipité cristallin d'un vert foncé, qui renferme :

$$3\,AzH^3,2\,CuBr.$$

Lorsqu'on le chauffe, il dégage de l'ammoniaque et un peu de bromhydrate d'ammoniaque, et laisse un résidu d'oxyde et de bromure cuivriques. Il est soluble dans une petite quantité d'eau ; quand on étend cette dissolution, elle donne un précipité d'hydrate cuivrique.

Le second composé :

$$5\,AzH^3,2\,CuBr,$$

est une poudre bleue, qui se forme quand on fait passer le gaz ammoniac sur

le chlorure de cuivre desséché. La chaleur en dégage de l'ammoniaque, et l'eau le dédouble comme le sel précédent (1).

IODURE CUPROSOAMMONIQUE

On verse dans un flacon, rempli de tournure de cuivre, une dissolution d'un sel cuivrique, préalablement saturée d'ammoniaque. On bouche le flacon ; on l'agite jusqu'à ce que la liqueur soit entièrement décolorée, puis on en verse le contenu, en évitant le contact de l'air, dans une dissolution d'iodure de potassium. Il se forme un précipité cristallin, mêlé d'aiguilles blanches, ayant pour formule :

$$2AzH^3,Cu^2I^2.$$

Quand on le dessèche, ou qu'on l'expose à l'air, il se décompose en verdissant et en dégageant de l'ammoniaque.

IODURES CUPRICOAMMONIQUES

D'après Berthelot, en mêlant une dissolution ammoniacale, saturée à chaud, de sulfate ou d'acétate de cuivre, avec un excès d'iodure de potassium, il se forme un précipité bleu de

$$2AzH^3,CuI,HO.$$

Rammelsberg obtient le même composé en tétraèdres bleus, par le procédé suivant : On abandonne à l'air de l'iodure cuivreux arrosé d'ammoniaque. Quand la masse est devenue bleue, on la fait dissoudre à chaud. Par refroidissement, l'iodure cuivreux non transformé se sépare en cristaux blancs ; on décante l'eau mère, et on y ajoute de l'alcool, qui précipite l'iodure cuprico-ammonique.

Ce corps se décompose par la chaleur, en dégageant d'abord de l'ammoniaque, puis de l'iodure d'ammonium. A une température plus élevée, il détone, et fond en laissant un résidu d'iodure cuivreux. L'eau le décompose en donnant des flocons verts ; l'alcool bouillant exerce une action analogue.

Tétraiodure de cuproammonium ($4AzH^3,2CuI,I^2$). — On a vu plus haut que l'iodure cuivreux est soluble dans la teinture alcoolique d'iode. En chauffant cette dissolution à 30 degrés, et y ajoutant un léger excès d'ammoniaque alcoolique à la même température, il se forme, au bout de quelques heures, un précipité de rhomboèdres d'un brun noir, ayant la forme cristalline et les propriétés optiques de la tourmaline.

(1) *Annales de Poggendorff*, t. LV, p. 246.

Le tétraiodure se ternit rapidement à l'air en perdant un peu d'iode. Chauffé avec précaution, il laisse un résidu d'oxyde cuivrique. Agité avec de l'alcool et du mercure, il se transforme en un corps bleu, ayant pour formule :

$$4AzH^3,2CuI,2HgI.$$

Hexaiodure de cuproammonium ($4AzH^3,2CuI,I^4$). — Ce composé s'obtient en mélangeant des solutions, chauffées à 50 degrés, d'azotate de cuproammonium et d'iodure de potassium ioduré. Par refroidissement, il se forme un dépôt cristallin brun, formé de tables rectangulaires. On ne peut dessécher ce sel ; mais, quand il a été bien lavé, on peut le conserver longtemps sous l'eau en vase clos.

HYPOSULFITE CUPROAMMONIQUE

Schütte, en mêlant des solutions d'hyposulfite de soude et d'un sel de cuivre ammoniacal, a obtenu des aiguilles violettes, ayant pour composition :

$$2AzH^3,2NaOS^2O^2,Cu^2OS^2O^2,CuOS^2O^2.$$

Peltzer prépare ce composé en divisant une solution de sulfate de cuivre en deux parties; il sursature la première avec de l'ammoniaque, et ajoute à l'autre un excès d'hyposulfite de soude; puis il les mêle de nouveau, en agitant continuellement. Le sel double se précipite en poudre cristalline.

L'hyposulfite cuproammonique ne se décompose pas à l'air. Chauffé à 100 degrés, il dégage de l'ammoniaque; à une température plus haute, il perd du sulfite d'ammoniaque et du soufre, et laisse un résidu noir, formé de sulfure de cuivre et de sulfate de soude contenant un peu d'hyposulfite.

Il est soluble dans l'eau ammoniacale et dans les dissolutions d'hyposulfite de soude. L'eau pure le décompose. L'acide chlorhydrique le dissout en donnant une solution verte, qui ne tarde pas à brunir, par suite de la formation de sulfure de cuivre.

L'acide acétique le dissout en se colorant en jaune, puis en vert. La potasse le décompose avec dégagement d'ammoniaque et précipitation d'oxyde salin, conformément à l'équation :

$$2AzH^3,2NaOS^2O^2,Cu^2OS^2O^2,CuOS^2O^2 + 2KO,$$
$$= 2NaOS^2O^2 + 2KOS^2O^2 + 2AzH^3 + Cu^2O,CuO.$$

L'hyposulfite de soude donne, dans la dissolution acétique du sel, un précipité de tétrathionate cuivreux. Il réduit le nitrate d'argent, en donnant de l'argent et un hyposulfite de cuivre.

SULFATES CUPROAMMONIQUES

Sulfate cuivrique monammonié ($AzH^3,2CuOSO^3$). — Graham l'a obtenu en chauffant doucement le sulfate de cuivre anhydre, saturé de gaz ammoniac. D'après Kane, c'est le résidu de la calcination du sulfate tétrammonié à une température inférieure à 205 degrés.

$AzH^3,CuOSO^3$. — Il se forme, d'après Kane, quand on chauffe à 149 degrés le sulfate de cuivre tétrammonié. C'est une poudre d'un vert-pomme, qui, humectée d'eau, bleuit en dégageant de la chaleur. En présence d'un excès d'eau, elle se décompose en sulfate tétrammonié, sulfate basique, et sulfate d'ammoniaque.

Sulfate de cuivre biammonié ($2AzH^3,CuOSO^3,HO$). — On l'obtient en ajoutant de l'alcool, ou un excès d'ammoniaque, à une dissolution ammoniacale de sulfate de cuivre. Ce sel cristallise en prismes d'un bleu foncé. Exposé à l'air, il se décompose en perdant de l'ammoniaque et en se transformant en une poudre verte, qui est un mélange de sulfate d'ammoniaque et de sulfate de cuivre basique $4CuO,SO^3$. Chauffé longtemps à 149 degrés, il perd, d'après Kane, 1 équivalent d'eau et 1 équivalent d'ammoniaque, en donnant une poudre verte de sulfate monammonié. A 205 degrés, il perd encore de l'ammoniaque, et donne le sulfate ammonié $AzH^3,2CuOSO^3$. Enfin, à 260 degrés, il laisse un résidu de sulfate de cuivre anhydre.

Quand on le porte brusquement à une température élevée, il donne un sublimé de sulfate d'ammoniaque, tandis qu'il reste du sulfate de cuivre, mêlé d'oxyde cuivreux.

Il se dissout dans 1,5 partie d'eau froide. Cette dissolution, exposée à l'air, ou étendue de beaucoup d'eau, donne un dépôt de sulfate tétrabasique. Le zinc, le cadmium et le plomb en précipitent du cuivre métallique ; l'arsenic le décompose avec formation d'arsénite de cuivre (Fischer).

Sulfate de cuivre pentammonié ($5AzH^3,2CuOSO^3$). — Le sulfate de cuivre absorbe le gaz ammoniac avec un dégagement de chaleur considérable. Le produit de la réaction est une poudre bleue de sulfate cuivrique pentammonié.

Ce sel fond au rouge, en dégageant beaucoup d'ammoniaque, de sulfate d'ammoniaque et un peu d'eau ; le résidu brun contient du sulfate de cuivre et du cuivre métallique. Il est soluble dans l'eau, qu'il colore en bleu d'azur. A l'air humide, il donne les deux composés suivants, dans lesquels l'eau s'est substituée à l'ammoniaque, équivalent pour équivalent (Mendéléeff) :

$$4AzH^3,CuOSO^3,HO,$$
$$2AzH^3,CuOSO^3,3HO \quad (1).$$

(1) *Deutsch. Chem. Gesell.*, t. III, p. 422.

HYPOSULFATE CUPRICOAMMONIQUE

On sature d'ammoniaque une dissolution d'hyposulfate de cuivre, jusqu'à ce que le précipité qui se forme d'abord ait disparu ; la liqueur laisse bientôt déposer des cristaux d'hyposulfate ammoniacal (Heeren). D'après Schweitzer, on peut l'obtenir en précipitant le sulfate de cuivre ammoniacal par l'hyposulfite de baryte.

Ce sel cristallise en tables rectangulaires d'un bleu d'azur, ayant pour composition :

$$2\,AzH^3,CuO,S^2O^5.$$

Il se décompose partiellement à 160 degrés, en devenant vert. Il est assez soluble dans l'eau chauffée à 40 degrés. Cette dissolution se détruit à une chaleur de 60 degrés, ou en présence d'un grand excès d'eau, en donnant de l'hydrate cuivrique et de l'hyposulfate d'ammoniaque. L'acide chlorhydrique, versé goutte à goutte, en précipite de l'oxychlorure de cuivre.

PERCHLORATE CUPROAMMONIQUE

On fait dissoudre le carbonate de cuivre dans l'acide perchlorique aqueux, on sursature la liqueur avec de l'ammoniaque, puis on y ajoute de l'alcool. Il se précipite de petites aiguilles bleues de

$$2\,AzH^3,CuOClO^7,2\,HO.$$

Ce sel se transforme à l'air en une poudre verte. Sa dissolution se décompose par l'ébullition en ammoniaque, perchlorate ammonique et oxyde cuivrique (Roscoë) (1).

BROMATE CUPROAMMONIQUE

En ajoutant de l'alcool à une solution de bromate cuivrique dans l'ammoniaque, il se précipite une poudre cristalline bleu foncé de

$$2\,AzH^3,CuOBrO^5.$$

sel se dissout dans une petite quantité d'eau, mais un excès le décompose en un sel basique, qui, par des lavages prolongés, se dédouble en oxyde cuivrique, en bromate d'ammoniaque et ammoniaque. La chaleur en dégage de l'azote, du brome, de l'ammoniaque et de l'eau (Rammelsberg) (2).

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 346.
(2) *Annales de Poggendorff*, t. LII, p. 92.

IODATE CUPROAMMONIQUE

Berzelius l'a obtenu en saturant d'ammoniaque une dissolution bouillante d'iodate cuivrique neutre. Par refroidissement, il se dépose des prismes bleu foncé, ayant pour composition :

$$2\,AzH^3,CuOIO^5,3HO.$$

La chaleur les décompose en ammoniaque, iode, oxygène et eau. Soumis à de nombreux lavages à l'eau, ils donnent une poudre d'un bleu pâle, qui ne paraît plus contenir d'acide iodique (Rammelsberg).

AZOTITES DE CUPROAMMONIUM

On évapore à sec, au bain-marie, la liqueur provenant de l'action simultanée de l'air et de l'ammoniaque sur le cuivre métallique. On pulvérise le résidu et on le soumet à l'action de l'alcool ammoniacal bouillant. Par refroidissement, la liqueur filtrée laisse déposer un sel bleu cristallisé, ayant pour formule :

$$AzH^3,CuOAzO^3,2\,HO.$$

Chauffé à 100 degrés, il se colore en vert, en perdant toute son eau et son ammoniaque. Le résidu est de l'azotite de cuivre anhydre.

En présence d'une petite quantité d'eau, il se dissout en perdant de l'ammoniaque. La dissolution évaporée donne de l'azotite d'ammoniaque et un sel vert cristallisé, ayant pour composition :

$$AzH^3,3\,CuO,AzO^3,HO.$$

Ce composé existe également dans les eaux mères du sel précédent.

Par l'action d'une grande quantité d'eau, ces deux azotites basiques se détruisent, en donnant un hydrate de cuivre d'un bleu-turquoise, dont nous avons décrit plus haut les remarquables propriétés.

AZOTATE DE CUPROAMMONIUM

Kane l'a obtenu en faisant passer à chaud du gaz ammoniac dans une dissolution saturée d'azotate cuivrique, jusqu'à ce que le précipité d'abord formé se dissolve, puis évaporant la liqueur.

D'après Berzelius, on peut encore l'obtenir en soumettant les cristaux d'azotate de cuivre à l'action de l'ammoniaque gazeuse, ou bien en plaçant sous une

cloche de verre deux vases contenant, l'un, une dissolution concentrée d'azotate cuivrique, l'autre, de l'ammoniaque liquide.

L'azotate de cuproammonium cristallise en prismes orthorhombiques renfermant :

$$2AzH^3,CuOAzO^5.$$

Il est soluble dans l'eau ; l'addition de quelques gouttes d'acide à cette dissolution en précipite de l'azotate basique. Sous l'action de la chaleur, il dégage un peu d'ammoniaque, fond, puis se décompose brusquement avec explosion en projetant de l'oxyde de cuivre (Kane).

PHOSPHATES CUPROAMMONIQUES

Le phosphate de cuivre, obtenu par précipitation, se dissout dans l'ammoniaque en donnant une liqueur bleue. L'addition d'alcool en sépare une huile d'un bleu foncé, qui se prend par la dessiccation en une masse cristalline, ayant, d'après Schiff, pour composition :

$$2AzH^3,3CuO,PO^5.$$

Quand on ajoute de l'alcool absolu, saturé d'ammoniaque, à une dissolution du phosphate $8CuO,3PO^5,11HO$ dans l'ammoniaque liquide, il se forme une masse sirupeuse. On la redissout dans l'ammoniaque, et on y verse de l'alcool ammoniacal. Au bout de plusieurs semaines, il se dépose des cristaux bleus du composé :

$$10AzH^3,2CuO,3PO^5,21HO.$$

Ce sel est soluble dans l'eau froide ; il perd de l'ammoniaque à la température ordinaire, en se transformant en une poudre d'un blanc-bleuâtre (Metzner).

PYROPHOSPHATES CUPROAMMONIQUES

En ajoutant de l'alcool à une solution ammoniacale de pyrophosphate de cuivre, Schwartzenberg a obtenu des cristaux, solubles dans l'eau, de

$$4AzH^3,8CuO,3PO^5,8HO.$$

Par l'évaporation du pyrophosphate de cuivre ammoniacal, il se dépose des cristaux verts renfermant :

$$2AzH^3,2CuO,PO^5,HO.$$

Ce sel est peu soluble dans l'eau. Soumis à la calcination, il laisse un résidu de pyrophosphate de cuivre (Schiff).

PYROPHOSPHAMATE DE CUIVRE

Gladstone et Holmes l'ont découvert au cours de leurs recherches sur le chlorophosphure d'azote. Ce composé, dissous dans l'alcool et additionné d'ammoniaque liquide, donne du chlorure et du pyrophosphodiamidate d'ammoniaque. On rend la dissolution légèrement acide, on y ajoute du sulfate de cuivre et on chauffe. Il se précipite des flocons bleus de pyrophosphamate de cuivre, noircissant par l'action de la chaleur, en dégageant de l'ammoniaque et donnant un sublimé blanc (1).

ARSÉNIATE CUPROAMMONIQUE

La dissolution ammoniacale de l'arséniate de cuivre, évaporée dans une atmosphère d'ammoniaque, donne une poudre bleue anhydre. En présence de l'eau, ce composé s'hydrate. Il a alors pour composition :

$$2AzH^3,2CuO,AsO^5,3HO.$$

Chauffé, il perd d'abord de l'ammoniaque et une partie de son eau ; puis il se décompose en donnant de l'oxygène, de l'eau, de l'acide arsénique et de l'oxyde de cuivre (Schiff).

Damour, en faisant évaporer une dissolution d'arséniate de cuivre basique, a obtenu de beaux prismes bleus, renfermant :

$$3AzH^3,6CuO,2AsO^5,4HO \quad (2).$$

BORATE CUPROAMMONIQUE

On ajoute de l'alcool à une dissolution ammoniacale de borax et d'acétate de cuivre à équivalents égaux. Au bout de quelques jours, il se dépose une croûte cristalline bleue de borate de cuivre ammoniacal :

$$2AzH^3,CuO,2BO^3,6HO.$$

On l'obtient encore, sous forme d'un précipité bleu, en ajoutant 2 équivalents d'acide borique à 1 équivalent d'acétate de cuivre en solution ammoniacale. On

(1) *Chem. Soc. Journal* (2), t. II, p. 225.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XXXVII, p. 485.

fait redissoudre la masse dans l'eau chaude, et on filtre pour séparer le borate de chaux qui a pu se former par suite de l'impureté des produits.

Le borate de cuivre ammoniacal cristallise en tables rhomboïdales bleues. Il s'effleurit à l'air, en perdant de l'ammoniaque. Sa dissolution aqueuse se décompose par l'ébullition, en donnant un précipité de borate de cuivre.

SILICATE CUPROAMMONIQUE

Le silicate cuivrique obtenu par précipitation, traité par l'ammoniaque, lui cède une partie de son cuivre. Il reste une poudre bleue amorphe de silicate ammoniacal, qui, après dessiccation dans une atmosphère d'ammoniaque, a pour composition :

$$AzH^3,CuO,SiO^2.$$

CARBONATE CUPROAMMONIQUE

L'oxyde ou le carbonate de cuivre se dissolvent dans le sesquicarbonate d'ammoniaque. On concentre la dissolution bleue, et on l'étend de deux fois son volume d'alcool. Après un repos de douze heures, on trouve les parois du verre tapissées de cristaux d'une couleur bleue, analogue à celle de l'azurite. Ils ont pour composition :

$$AzH^3,CuOCO^2.$$

L'eau détruit rapidement ce composé, en s'emparant du carbonate d'ammoniaque, et laissant un résidu de carbonate cuivrique hydraté, $2\,CuO,CO^2,2\,HO$.

Le carbonate ammoniacal est insoluble dans l'alcool et l'éther. Chauffé à 200 degrés, dans un courant d'acide carbonique, il donne un sublimé de carbonate d'ammoniaque, en même temps que l'oxyde de cuivre subit une réduction partielle. A une température plus élevée, il se produit une vive déflagration, et tout l'oxyde de cuivre est réduit à l'état métallique (Favre).

ANTIMONIATE CUPROAMMONIQUE

L'antimoniate cuivrique obtenu par double décomposition, traité par l'ammoniaque, se transforme en une poudre d'un bleu clair, insoluble dans l'eau, renfermant, d'après Schiff:

$$2\,AzH^3,2\,CuO,SbO^5,4\,HO$$

TUNGSTATE CUPROAMMONIQUE

En évaporant une dissolution ammoniacale de tungstate de cuivre, on obtient des cristaux bleuâtres de

$$AzH^3,CuOWO^3,HO.$$

(Schiff.)

CHROMATE CUPROAMMONIQUE

Ce composé, observé pour la première fois par Böttger, a été étudié depuis par Malaguti et Sarzeau.

En faisant arriver un courant de gaz ammoniac dans de l'eau contenant en suspension du chromate quadribasique de cuivre, la température s'élève peu à peu, et la liqueur devient limpide en se colorant en vert. Maintenue longtemps à quelques degrés au-dessous de zéro, cette dissolution laisse déposer des cristaux prismatiques à base rhombe, d'un vert foncé, qui ont pour formule :

$$5\,AzH^3,3\,CuO,2\,CrO^3,2\,HO.$$

Le chromate cuproammonique s'altère à l'air en perdant de l'ammoniaque. L'eau le décompose en un chromate basique de cuivre insoluble, et en un chromate ammoniacal qui se dissout dans l'eau, en la colorant en vert. Quand on chauffe cette dissolution, l'excès d'ammoniaque se dégage ; il se précipite du chromate basique de cuivre, tandis que le chromate acide d'ammoniaque entre en dissolution.

Chauffé dans un tube fermé à un bout, il se décompose en décrépitant, et en lançant des étincelles. On observe en même temps un dégagement d'eau et d'ammoniaque.

CHAPITRE VII

CARACTÈRES DES SELS DE CUIVRE

SELS CUIVREUX

Les sels cuivreux sont généralement incolores ou rouges. Le sulfite cuivroso-cuivrique de Péan est jaune. La plupart des acides les transforment tous en sels cuivriques, en précipitant une partie du cuivre à l'état métallique.

L'*ammoniaque* donne une dissolution incolore, se colorant rapidement en bleu au contact de l'air.

Les *alcalis* et les *carbonates alcalins* y forment un précipité jaune-brunâtre de protoxyde de cuivre, soluble dans un grand excès d'ammoniaque.

Le *carbonate de baryte* ne les précipite pas à la température ordinaire.

L'*hydrogène sulfuré* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* en précipitent du sous-sulfure noir.

L'*iodure de potassium* produit un précipité blanc d'iodure cuivreux.

Le *cyanure de potassium* donne un précipité blanc de cyanure cuivreux, soluble dans un excès du réactif. Cette dissolution n'est plus précipitée par le sulfure d'ammonium, ni par la potasse.

Le *ferrocyanure de potassium* donne un précipité rosé; le *ferricyanure*, un précipité rouge-brun.

Les dissolutions acides ou ammoniacales de sels cuivreux absorbent l'*oxyde de carbone* en proportion considérable. Le gaz est chassé par la chaleur.

SELS CUIVRIQUES

La *potasse* et la *soude*, employées en excès, forment un précipité volumineux, bleu clair, d'hydrate d'oxyde cuivrique. Dans les liqueurs concentrées, ce précipité ne tarde pas à noircir, même à froid, en se déshydratant ; avec les solutions étendues, ce phénomène ne se produit que par l'ébullition.

En employant une quantité d'alcali insuffisante pour déplacer tout l'oxyde de cuivre, on obtient un précipité de sel basique.

L'oxyde de cuivre hydraté se dissout dans une lessive de soude concentrée, employée en très grand excès, en donnant une liqueur colorée en bleu pâle.

La précipitation de l'hydrate de cuivre n'a plus lieu en présence des acides organiques et du cyanure de potassium.

L'*ammoniaque*, ajoutée en petite quantité aux dissolutions des sels cuivriques,

y détermine un précipité de sel basique, qui se redissout dans un excès du réactif, en donnant une liqueur d'un bleu foncé. Cette dissolution contient alors une base ammoniacale. A froid, la potasse n'y détermine qu'à la longue un précipité d'hydrate. A l'ébullition, il se forme rapidement un précipité d'oxyde noir.

Le *carbonate de soude* ou celui de *potasse* donnent à froid un précipité volumineux, bleuâtre, d'hydrocarbonate de cuivre hydraté. Ce précipité, soumis à des lavages à l'eau chaude, verdit, et devient plus compact.

Quand on précipite le sel de cuivre par un excès de carbonate alcalin, et qu'on chauffe le tout à l'ébullition, le précipité noircit en perdant de l'acide carbonique; il contient alors du bioxyde de cuivre.

Le *bicarbonate de soude* ou celui de *potasse* donnent un précipité bleu, soluble dans un excès du réactif, devenant vert par le lavage.

Le *carbonate d'ammoniaque* se comporte comme l'ammoniaque.

Le *carbonate de baryte* précipite à froid la plus grande partie du cuivre à l'état de carbonate basique. A l'ébullition, la précipitation est complète.

L'*hydrogène sulfuré* produit dans les solutions neutres, acides, ou alcalines, un précipité noir de sulfure de cuivre, insoluble dans les acides étendus et dans les alcalis. Ce précipité est également insoluble dans le sulfure de sodium; il est un peu soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque. L'acide azotique bouillant l'attaque, en donnant un dépôt de soufre. Le cyanure de potassium le dissout complètement. La précipitation du sulfure de cuivre n'a plus lieu en présence d'un acide minéral concentré; dans ce cas, on doit étendre la dissolution de beaucoup d'eau. Ce réactif permet de constater la présence du cuivre dans une dissolution qui en contient 1/60000.

Le *sulfure d'ammonium* agit comme l'hydrogène sulfuré.

L'*hydrogène phosphoré* donne un précipité de phosphure de cuivre.

L'*iodure de potassium* produit un précipité blanc d'iodure cuivreux, mêlé d'iode libre, qui colore la liqueur en brun. On peut faire disparaître cette teinte par l'addition d'un réducteur (acide sulfureux, sulfate de fer).

Le *cyanure de potassium* forme un précipité jaune-verdâtre.

Le *phosphate de soude* produit un précipité blanc-bleuâtre, soluble dans l'ammoniaque.

Le *chromate de potasse* donne un précipité rouge-brun de chromate cuivrique, soluble dans l'ammoniaque qu'il colore en vert-émeraude.

L'*hyposulfite de soude* réduit à froid les solutions des sels cuivriques en les décolorant. L'addition d'acide chlorhydrique y détermine alors la formation d'un précipité de sulfure cuivreux. A chaud, les solutions cuivriques, additionnées d'hyposulfite, donnent un précipité de sulfure de cuivre, en même temps qu'il se forme de l'acide sulfurique.

L'*acide arsénieux*, en présence des alcalis caustiques, donne à chaud un précipité d'oxydule. La liqueur contient alors un arséniate alcalin. Quand on emploie l'ammoniaque, la précipitation n'est que partielle.

Le *protochlorure d'étain* réduit les solutions des sels cuivriques, en donnant un précipité blanc de chlorure cuivreux.

Un mélange de solutions alcalines d'oxyde cuivrique et de protoxyde d'étain,

contenant de l'acide tartrique, laisse déposer un mélange d'oxydule de cuivre, de protoxyde d'étain et d'acide stannique.

Les *sels ferreux* exercent une action réductrice du même ordre. C'est ainsi qu'une solution de sulfate de fer et de sulfate de cuivre à équivalents égaux, additionnée d'ammoniaque, donne un précipité de sesquioxyde de fer, et une dissolution incolore d'un sel cuprosoammonique.

L'*acide sulfureux* donne, dans les solutions de sulfate de cuivre, un précipité rouge de sulfite cuproso-cuprique. Cette réduction n'est jamais complète. Quand la dissolution a été préalablement additionnée d'un alcali, elle donne un sulfite double incolore.

Une dissolution de chlorure cuivrique, acidulée d'acide chlorhydrique et soumise au même traitement, se décolore, par suite de la formation de chlorure cuivreux.

Le *phosphore*, le *zinc*, le *cadmium* et l'*étain* précipitent le cuivre métallique de ses dissolutions. La réduction par le fer est d'une grande sensibilité. Dans les liqueurs acidulées par l'acide azotique, on peut reconnaître 1/156000 de cuivre avec une lame de fer, et 1/200000 avec une aiguille d'acier. Le dépôt a la couleur et l'éclat du cuivre métallique, tandis que l'enduit qui se forme sur le zinc est noir.

RÉACTIONS DES COMPOSÉS DU CUIVRE AU CHALUMEAU

Chauffés avec du *carbonate de soude*, sur le charbon, les composés du cuivre se réduisent en un globule de cuivre métallique.

Avec le *borax*, ils donnent une perle transparente qui, de verte à chaud, devient d'un bleu clair en se refroidissant.

Au feu de réduction, la perle se décolore, mais par le refroidissement, elle devient rouge et opaque. Quand la quantité de cuivre est très faible, cette réaction caractéristique ne se produit nettement que par l'addition d'un peu d'étain à la perle.

Le *sel de phosphore* donne les mêmes réactions que le borax.

Les composés du cuivre communiquent à la flamme une teinte, qui d'ordinaire est verte ou vert-bleuâtre.

Le chlorure donne une flamme bleue, bordée de pourpre. Le bromure donne une flamme bleue, bordée de vert, et l'iodure une flamme d'un vert-émeraude.

BIBLIOGRAPHIE

ABEL. — *Sur tes combinaisons du cuivre et du phosphore. Chemical News*, XII, 172, et *Bull. Soc. chim.*, VI, 29.

BECQUEREL. — *De l'emploi de très faibles courants électriques pour provoquer la cristallisation d'un grand nombre de corps. Ann. de chim. et de phys.* (2), XXXV, 113 ; *Mémoire sur l'électrochimie et sur l'emploi de l'électricité pour opérer les combinaisons. Ann. de chim.* et de *phys.* (2), XLI, 5 ; *Mémoire sur les sulfures, iodures, bromures, etc., métalliques. Ann. de chim. et de phys.* (2), XLII, 225 ; *De la cristallisation de quelques oxydes métalliques. Ann.* de *chim. et de phys.* (2), LI, 101 ; *Effets chimiques produits au contact des liquides et des solides. Comptes rendus*, XXXIV, 537.

BERTHELOT. — *Recherches sur les relations qui existent entre l'oxyde de carbone et l'acide formique. Ann. de chim. et de phys.* (3), XLVI, 477 ; *Sur la chaleur de formation des composés cuivreux. Ann. de chim.* et *de phys.* (5), XX, 504 ; *Recherches sur les sels basiques et sur l'atacamite. Ann. de chim. et de phys.* (5), XXIII, 566 ; *Recherches sur l'hydrure de cuivre. Comptes rendus*, LXXXIX, 1005 et 1097.

BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES. — *Action de l'ammoniaque sur le cuivre en présence de l'air. Ann.* de *chim. et de phys.* (4), I, 381, et *Comptes rendus*, LVI, 1170.

BERZELIUS. — *Traité de chimie.*

BLOXAM. — *Action du sulfure ammonique sur le sulfure de cuivre. Journ. Chem. Soc.* (2), III, 94, et *Bull. Soc. Chim.*, VI, 203.

CALVERT et JOHNSON. — *Mémoire sur les alliages. Ann. de chim. et de phys.* (3), LXV, 454; *Remarques sur la dureté des métaux et alliages. Rép. de chim. appl.*, I, 467 ; *Action de l'eau de mer sur certains métaux et alliages. Bull. Soc. ind.* de *Mulhouse* (1868), 138, et *Bull. Soc. Chim.*, IX, 422.

CARON. — *Sur les soufflures du cuivre. Comptes rendus*, LXIII, 1129.

CHAMPION et PELLET. — *Note sur les sulfures et sur les phosphures de cuivre. Bull. Soc. Chim.*, XXIV, 446.

CHANCEL et DIACON. — *Sur les réactions et la génération des acides de la série théonique. Comples rendus*, LVI, 710.

COMMAILLE. — *Mémoire sur le cuivre. Journ.* de *pharm.* (4), VI, 107.

COPPET (DE). — *Recherches sur la température de congélation des dissolutions salines. Ann. de chim. et de phys.* (3), XXIII, 366.

DAMOUR. — *Analyses de quatre espèces d'arséniates de cuivre. Ann.* (3), XIII, 404.

DEBRAY. — *Azurite artificielle. Rép. Chim. pure*, I, 459 ; *Sur l'oxychlorure de cuivre hydraté artificiel. Bult. Soc. Chim.*, VII, 104 ; *Mémoire sur la production d'un certain nombre de phosphates et d'arséniates cristallisés. Ann. de chim. et de phys.* (3), LXI, 419 ; *Sur la solubilité du sulfure de cuivre dans les molybdales alcalins. Comptes rendus*, XCVI, 1616.

DEHÉRAIN. — *De l'action de l'ammoniaque sur les chlorures. Comptes rendus*, LV, 807.

DEVILLE. — *Mémoire sur les combinaisons des carbonates métalliques avec les carbonates alcalins et ammoniacaux. Ann. de chim. et de phys.* (3), XXXIII, 75.

DIEULAFAIT. — *Le cuivre, son existence à l'état de diffusion complète dans toutes les roches de la formation primordiale, et dans toutes les plantes qui vivent sur ces roches. Ann. de chim. et de phys.* (5), XVIII, 349, et XIX, 550.

EMERLING. — *Sur quelques phosphures métalliques. Deutsch. Chem. Gesell.*, XII, 152, et *Bull. Soc. Chim.*, XXXII, 504.

FAVRE. — *Recherches sur le carbonate de cuivre. Ann. de chim. et de phys.* (3), X, 116.

FAVRE et MAUMENÉ. — *Sur la réduction partielle du bioxyde de cuivre par la chaleur, et sur le nouvel oxyde qui en résulte. Comptes rendus*, XVIII, 658.

FIELD. — *Carbonates basiques de cuivre. Journ. Chem. Soc.*, XIV, 48 et 71, et *Rép. Chim. pure*, t. IV, 92.

FREMY. — *Recherches sur les acides métalliques. Ann. de chim. et de phys.*, XII, 457 ; *Recherches sur les hydrates. Ann. de chim. et de phys.*, XXIII, 385.

FRIEDEL. — *Reproduction artificielle de l'atacamite. Comptes rendus*, LXXVII, 211.

GAUTIER (A.). — Article *sur le cuivre* du *Dictionnaire de chimie* de Wurtz, I, 1006.

GAY-LUSSAC. — *Sur le carbonate noir de cuivre. Ann. de chim. et de phys.* (2), XXXVII, 335 ;

Observations sur la décomposition des sulfates métalliques par le carbone. Ann. de chim. et de phys., LXIII, 431.

GERHARD. — *Faits pour servir à l'histoire des nitrates et des nitrites. Ann. de chimie et de phys.* (3), XVIII, 178.

GERLACH. — *Densités des solutions salines. Zeitschrift für analytische Chemie*, VIII, 245.

GMELIN-KRAUT. — *Handbuch der Chemie.*

GRAHAM. — *Sur la présence de l'eau dans les sulfates comme principe constituant. Ann. de chim. et de phys.* (2), LXIII, 45; *Expériences sur la chaleur dégagée par les combinaisons chimiques. Ann. de chim. et de phys.* (3), VIII, 151.

HAMPE. — *Poids atomique du cuivre. Zeitschrift für analytische Chemie*, XIII, 352, et *Bull. Soc. Chim.*, XXIII, 456; *Faits relatifs à la métallurgie du cuivre. Chem. Centralblatt*, V, 104, et *Bull. Soc. Chim.*, XXIV, 570; *Influence du phosphore sur les propriétés du cuivre. Bau und Huntenm. Zeitung*, XXXV, 158, et *Bull. Soc. Chim.*, XXVII, 41.

HEUMANN. — *Action du cuivre sur le sulfure d'ammonium. Deutsch. Chem. Gesell.*, VI, 748. *Bull. Soc. Chim.*, XX, 439; *Préparation du chlorure cuivreux. Deutsch. Chem. Gesell.*, VII, 720. *Bull. Soc. Chim.*, XXII, 357.

KANE. — *Recherches sur la nature et la constitution des composés d'ammoniaque. Ann. de chim. et de phys.* (2), LXXII, 225 et 337.

KERN. — *Sur l'ammonium. Chem. News*, XXXII, 152. *Bull. Soc. Chim.*, XXV, 552.

KESSEL. — *Sur les sels doubles formés par l'hyposulfite cuivreux. Deutsch. Chem. Gesell.*, XI, 158, et *Bull. Soc.*, XXXII, 400.

LANGLOIS. — *Nouvelles recherches sur l'acide hyperiodique et les hyperiodates. Ann. de chim. et de phys.*, XXXIV, 257.

LEBLANC. — *Faits nouveaux relatifs aux propriétés de l'oxyde de carbone. Comptes rendus*, XXX, 483.

LECOQ DE BOISBAUDRAN. — *Mémoire sur la sursaturation. Ann. de chim. et de phys.* (4), XVIII, 246.

LEFORT. — *Recherches sur la nature et la composition des sulfates mixtes du comm. Ann. de chim. et de phys.* (3), XXIII, 95.

LENNSEN. — *Action du protoxyde d'étain sur l'oxyde de cuivre en solution alcaline. Journ. für prakt. Chem.*, LXXIX, 90. *Rép. Chim. pure*, II, 207.

LEROUX. — *Sur la trempe de quelques borates. Comptes rendus*, LXIV, 126.

LOSSEN. — *Sur la recherche de petites quantités de cuivre dans l'économie. Journ. für prakt. Chem.*, XVI, 460, et *Bull. Soc. Chim.*, VII, 163.

MALAGUTI. — *Note sur un procédé très économique pour la préparation du protoxyde de cuivre. Ann. de chim. et de phys.* (2), LIV, 216.

MALAGUTI, DUROCHER et SARZEAU. — *Recherches sur la présence du plomb, du cuivre et de l'argent dans l'eau de mer. Ann. de chim. et de phys.* (3), XXVIII, 129.

MALAGUTI ET SARZEAU. — *Action de l'ammoniaque liquide sur plusieurs chromates du groupe magnésien. Ann. de chim. et de phys.* (3), IX, 431.

MAGNIER DE LA SOURCE. — *Sur les hydrates du sulfate de cuivre. Comptes rendus*, LXXXIII, 899.

MATTHIERSEN. — *Sur les alliages, leurs propriétés et leurs usages. Chem. News*, XVII, 176, et *Bull. Soc. Chim.*, X, 66.

MAUMENÉ. — *Note sur l'action réciproque des métaux et de l'acide sulfurique concentré. Ann de chim. el de phys.* (3), XVIII, 311.

METZNER. — *Sur le phosphate cuproammonique. Ann. der Chem.*, CXLIX, 66, et *Bull. Soc. Chim.*, XII, 133.

MEULEN (Van der). — *Sur un nouveau nitrite de cuivre. Deutsch. Chem. Gesell.*, XII, 758. *Bull. Soc. Chim.*, XXXII, 510.

V et C. MEYER. — *Sur la détermination de la densité de vapeur de quelques composés minéraux à une température très élevée. Deutsch. Chem. Gesell.*, XII, 1116, et *Bull. Soc. Chim.*, XXXIII, 114.

MICHEL et KRAFFT. — *Mémoire sur les dissolutions salines. Ann. de chim. et de phys.* (3), XLI, 471.

MILLON. — *Mémoire sur l'acide iodhydrique libre et combiné. Ann. de chim. et de phys.* (3), IX, 400.

MILLON et COMMAILLE. — *Recherches chimiques sur le cuivre. Ann. de chimie et de phys.* (4), III, 283.

MITSCHERLICH. — *Sur les changements de formes cristallines produites par différents degrés de température dans les sulfates et les séléniates. Ann. de chim. et de phys.* (2), XXXVII, 202.

PASTERNACK. — *Borate de cuivre ammoniacal. Ann. der Chem.*, CLI, 227, et *Bull. Soc. Chim.*, XIII, 134.

Péan de Saint-Gilles. — *Mémoires sur plusieurs sulfites nouveaux à base d'oxyde de cuivre*. Ann. de chim. et de phys. (3), XLII, 23.

Péligot. — *Sur les produits qui résultent de l'action simultanée de l'air et de l'ammoniaque sur le cuivre*. Ann. de chim. et de phys. (3), LXIII, 343.

Peltzer. — *Sur un nouvel hyposulfite double*. Ann. der Chem., CXXVI, 351, et Bull. Soc. Chim. (1863), 608; *Polysulfures et nouveaux sulfosels de cuivre*. Ann. der Chem., CXXVIII, 180, et Bull. Soc. Chim., I, 355.

Percy. — *Metallurgy*.

Persoz. — *Note sur les pyrophosphates doubles*. Ann. de chim. et de phys. (3), XX, 315; *Considérations sur le poids atomique du cuivre et sur quelques composés de ce métal*. Ann. de chim. et de phys. (3), XXV, 257.

Phillips. — *Analyse comparative des carbonates bleus et verts de cuivre*. Ann. de chim. et de phys., VII, 44.

Pickering (Spencer). — *Action de l'acide sulfurique sur le cuivre*. Moniteur scientifique (1879), 588; *Sur les sulfates basiques de cuivre*. Chem. News, XLVII, 181; *Sur le sulfure de cuivre*. Chem. Soc. Journ. (1881), I, 401.

Prieger. — *Alliages du manganèse*. Deutsch. Indust. Zeitung, CLXXXV, 184, et Bull. Soc. Chim., IV, 408.

Reindel. — *Sur quelques sels basiques de cuivre*. Journ. für prakt. Chem., C, 1, et Bull. Soc. Chim., VIII, 36; *Sur les sulfates basiques de cuivre*. Journ. für prakt. Chem., CII, 204, et Bull. Soc. Chim., IX, 211.

Renault. — *Note pour servir à l'histoire du protochlorure de cuivre*. Comptes rendus, LIX, 329; *Sur quelques sels haloïdes de cuivre*. Comptes rendus, LIX, 558.

A. Reynoso. — *Action de l'eau, à haute température, et sous une forte pression, sur les pyrophosphates, métaphosphates*, etc. Ann. de chim. et de phys. (3), XLV, 107.

J. Riban. — *Des combinaisons de l'hydrogène phosphoré avec le chlorure cuivrique et de son dosage dans les mélanges gazeux*. Comptes rendus, LXXXVIII, 581, et Bull. Soc. Chim., XXXI, 385; *Sur la décomposition des formiates métalliques en présence de l'eau. Production de quelques espèces minérales cristallisées*. Comptes rendus, XCIII, 1023 et 1082; *Sur la décomposition de quelques acétates métalliques en présence de l'eau. Production d'espèces minérales cristallisées*. Comptes rendus, XCIII, 1140.

Riche. — *Recherches sur les alliages*. Ann. de chim. et de phys. (4), XXX, 351.

Rogojski. — *Recherches sur les sulfites de cuivre*. Comptes rendus, XXXII, 943.

H. Rose. — *Traité de chimie analytique. Sur les hypophosphites*. Ann. de chim. et de phys. (2), XXXVIII, 258; *Des combinaisons de l'ammoniaque avec les sels anhydres*. Ann. de chim. et de phys. (2), LXII, 308; *Sur l'influence de l'eau dans les décompositions chimiques*. Ann. de chim. et de phys. (3), XXXV, 108, et XLII, 106; *Sur une nouvelle série d'oxydes métalliques*. Ann. de chim. et de phys. (4), II, 470.

Ruolz-Montchal et Fontenay. — *Sur les applications industrielles du phosphure de cuivre et du bronze phosphoré*. Comptes rendus, LXXXIII, 783.

Russel et Matthiessen. — *Des causes des soufflures dans le cuivre*. Ann. der phys. und Chem., CXV, 637, et Rép. Chim. appl., V, 17.

Sainte-Claire Deville et Caron. — *Du silicium et des siliciures métalliques*. Ann. de chim. et de phys. (3), LXVII, 435.

Salkowski. — *Sur quelques arséniates*. Journ. für prakt. Chem., CIV, 129, et Bull. Soc. Chim., X, 447.

Schiff. — *Combinaisons de l'ammoniaque avec l'oxyde de cuivre*. Comptes rendus, LIII, 410.

Schutzemberger. — *Sur une modification allotropique du cuivre*. Comptes rendus, LXXXVI, 1265, et Bull. Soc. Chim., XXXI, 291.

Senarmont (De). — *Expériences sur la formation des minéraux par voie humide dans les gîtes métallifères concrétionnés*. Ann. de chim. et de phys. (3), XXXII, 129.

Sérullas. — *Sur les oxychlorates*. Ann. de chim. et de phys. (2), XLVI, 297.

Sidot. — *Action réductrice du phosphore sur le sulfate de cuivre*. Comptes rendus, LXXXIV, 1454.

Siewert. — *Sur un nouveau terme d'oxydation du cuivre*. Zeitschrift für Chem. (Nouvelle série), II, 363, et Bull. Soc. Chim., VII, 242.

Steinmann. — *Sur un sulfate de cuivre basique*. Deutsch. Chem. Gesell., XV, 1411, et Bull. Soc. Chim., XXXVIII, 557.

Sterry Hunt. — *Études chimiques sur le cuivre*. Comptes rendus, LXIX, 1357.

Stolba. — *Fluosilicate de cuivre*. Journ. für prakt. Chem., CII, 7, et Bull. Soc., Chim., X, 361; *Préparation du cuivre pulvérulent*. Dingler's Polytech. Journ. CXC, 495, et Bull. Soc. Chim., XII, 77.

Thalen. — *Mémoire sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques. Ann. de chim. et de phys.* (4), XVIII, 202.

Topsoe. — *Densité, poids et volumes moléculaires de divers sels. Archives des sciences physiques et naturelles*, XLV, 223.

Tuettschew. — *De l'action de l'oxyde de cuivre sur les sels ammoniacaux. Zeitschrift für Chemie*, VI, 109, et *Bull. Soc. Chim.*, XIII, 505.

Valenciennes. — *Sur le cobalt, le manganèse et leurs alliages avec le cuivre. Comptes rendus*, LXX, 697.

Vohl. — *Préparation d'un sulfite ammoniaco-cuivreux. Journ. für prakt. Chemie*, XCV, 218, et *Bull. Soc. Chim.*, IV, 356; *Sur la préparation du persulfure de cupro-ammonium. Journ. für prakt. Chem.*, CII, 32, et *Bull. Soc. Chim.*, IX, 212.

Wohlwill. — *Remarques sur l'acide sélénique et sur quelques séléniates. Ann. der Chem.*, CXIV, 169, et *Rép. Chim. pure*, II, 245.

Wurtz. — *Recherches sur la constitution des acides du phosphore. Ann. de chim. et de phys.* (3), XVI, 190; *Sur l'hydrure de cuivre. Ann. de chim. et de phys.* (3), XI, 250. *Comptes rendus*, LXXXIX, 1066, et CX, p. 22.

MERCURE

Par M. JOANNIS

Maître de conférences à la Faculté des sciences de Bordeaux

Équivalent en poids... 100
Poids atomique....... 200
Équivalent en volume. 2

HISTORIQUE.

Le mercure, se rencontrant dans la nature à l'état natif, a été connu dès la plus haute antiquité ; non seulement le métal lui-même était recueilli, mais le minerai était décomposé, et les Grecs et les Romains retiraient le mercure d'Espagne comme de nos jours. On trouve dans les œuvres de Pline la description du procédé de traitement des minerais. On connaissait déjà les amalgames d'or et d'argent qui servaient à recouvrir le cuivre d'un de ces métaux précieux. On employait aussi le mercure dans le traitement des cendres contenant de l'or, comme celles qui provenaient de l'incinération des tissus brochés d'or.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Le mercure est le seul métal actuellement connu qui soit liquide à la température ordinaire. Son *point de fusion* a été déterminé par Cavendish, qui a trouvé — 30°,37 (31°,5 d'après Réaumur). Il serait situé à — 39°,44 d'après Hutchins, et à — 38°,85 d'après Mallet (*Proc. Roy. Soc.*, XXVI, 71). Sa *chaleur latente de fusion*, déterminée par Person, est de 2,84.

Sa *chaleur latente de vaporisation* est de 77.

Sa *chaleur spécifique* à l'état solide et à l'état liquide est sensiblement la même : 0,0319 à l'état solide, et 0,0333 à l'état liquide.

Le mercure, à l'état solide, se présente sous forme d'un métal gris présentant à peu près les propriétés physiques du plomb sous le rapport de la malléabilité et de la ténacité. Il est cristallisé sous forme d'octaèdres. La solidification du mercure a lieu avec contraction.

Le mercure a pour *densité*, à l'état liquide, 13,596 d'après Regnault, 13,589 d'après Biot et Arago ; voici divers nombres donnés par différents physiciens : 13,5592 (Karsten) ; 13,5886 à 4 degrés et 13,535 à 26 degrés (Kupffer) ;

13,568 (Cavendish et Brisson); 13,575 (Farenheit); 13,613 à 10 degrés (Biddle); 13,595 à 4 degrés (Kopp); 13,594 d'après Balfour-Stewart; à l'état solide, cette densité est égale à 14,391; à 14,1992 à la température de fusion, d'après Mallet; son *coefficient de dilatation* cubique est voisin de 1/5550.

Sa *conductibilité électrique* est, d'après Matthresen, 1,63 à 22°,8, celle de l'argent à zéro étant 100; sa conductibilité calorifique est, d'après Calvert et Johnson, 53,3, celle de l'argent étant 1000. Elle ne serait que de 35,4 d'après Gripon (*Phil. Mag.* [4], XXXII, 547). C'est un des métaux les moins conducteurs. D'après Herwig (*Pogg.*, CLI, 177), cette conductibilité calorifique serait indépendante de la température entre 40 et 160 degrés, tandis que sa conductibilité électrique varierait.

A l'état liquide, le mercure est un corps très mobile et très réfléchissant, que l'on appelait autrefois, à cause de cette double propriété, le vif-argent. Sa fluidité change facilement avec sa pureté : les gouttelettes de mercure, au lieu de s'écouler avec facilité sur le verre et sous forme de petites sphères, s'allongent peu à peu en laissant une longue queue quand le mercure contient des traces de métaux étrangers; on dit alors que le mercure *fait la queue*.

Certains sels, en dissolution dans l'eau, présentent, au contraire, la propriété de maintenir séparées les petites gouttelettes de mercure que l'on a divisé en agitant fortement le mélange : telle est, par exemple, l'action du chlorure de calcium. Le mercure obtenu par réduction de l'un de ses sels par la voie humide forme aussi une masse composée d'un grand nombre de petits globules d'une extrême finesse, que l'on réunit difficilement les uns aux autres.

A l'état de vapeurs, le mercure conduit l'électricité; mais son interposition dans un circuit électrique produit, sur l'intensité du courant, des effets plutôt analogues à ceux d'un arc électrique qu'à ceux d'une résistance proprement dite.

Le mercure entre en ébullition à 360 degrés (Dulong et Petit), à 357°,25 d'après Regnault, à 346 degrés d'après Crichton, à 349 degrés d'après Dalton, à 356 degrés d'après Heinrich, à 350 degrés d'après les recherches les plus récentes.

La densité de la vapeur de mercure est de 6,7 d'après Bineau (théorie, 6,933). M. Dumas a obtenu pour cette densité 6,976.

Voici, d'après Regnault, la table des tensions du mercure à diverses températures :

TEMPÉRATURES	TENSIONS EN MILLIMÈTRES	TEMPÉRATURES	TENSIONS EN MILLIMÈTRES
degrés.	mm.	degrés.	mm.
0	0,0200	270	123,01
10	0,0268	280	155,17
20	0,0372	290	194,46
30	0,0530	300	242,15
40	0,0767	310	299,69
50	0,1120	320	328,73
60	0,1643	330	450,91
70	0,2440	340	548,35
80	0,3528	350	663,18
90	0,5142	360	797,74
100	0,7455	370	954,65
110	1,0734	380	1136,65
120	1,5341	390	1346,71
130	2,1752	400	1587,96
140	3,059	410	1863,76
150	4,266	420	2177,53
160	5,900	430	2533,01
170	8,091	440	2933,99
180	11,00	450	3384,35
190	14,84	460	3888,14
200	19,90	470	4449,45
210	26,35	480	5072,23
220	34,70	490	5761,32
230	45,35	500	6520,25
240	58,82	510	7353,44
250	75,75	520	8264,96
260	96,73		

Volatilisation du mercure. — Une ancienne expérience de Faraday montrait, au moyen de l'amalgamation d'une feuille d'or, que la vapeur de mercure ne se diffusait pas, à la température ordinaire, à une certaine distance au-dessus d'un bain de mercure. M. Merget a repris ces expériences, en employant un moyen beaucoup plus précis pour constater la présence du mercure. Des papiers imprégnés d'azotate d'argent, de chlorure d'or, de platine, de palladium ou d'iridium, brunissent sous l'influence des vapeurs de mercure par suite de la formation d'une couche de métal réduit. M. Merget a constaté, par ces réactifs extrêmement sensibles, que la vapeur de mercure se diffuse comme les gaz, et que, par exemple, toutes les parties d'un vaste atelier d'étamage de glaces contiennent de la vapeur de mercure. M. Merget a de même montré, par des expériences extrêmement ingénieuses, la diffusion des vapeurs mercurielles à travers les feuilles, à travers le bois, les points plus perméables aux gaz, tels que les stomates ou les vaisseaux, étant indiqués par une teinte plus foncée du papier sensible.

Distillation du mercure. — La distillation du mercure présente certaines particularités curieuses signalées par Millon (*Annales de chimie et de phy-*

sique [3], XVIII, 335). D'après ce chimiste, la vitesse avec laquelle le mercure distille à une même température varie très notablement avec la pureté du métal. Un dix-millième de plomb ajouté à du mercure pur suffit pour rendre sa vitesse de distillation 13 fois moindre; un millième de plomb la rend plus de 27 fois moindre. Un dix-millième de zinc la rend près de 9 fois moindre. Un millième de zinc la rend 18 fois moindre. Le platine paraît, au contraire, la rendre un peu plus rapide.

Barreswil explique très simplement les résultats obtenus par Millon, en faisant remarquer qu'il se forme à la surface du mercure, contenant un métal oxydable, une légère couche d'oxyde s'opposant à la distillation, comme une couche d'huile très mince placée sur l'eau en retarde l'évaporation. Les métaux non oxydables, comme l'or et le platine, sont sans action retardatrice; le platine, qui semble au contraire favoriser l'évaporation, agirait avec le mercure comme avec les autres liquides, dont il rend l'ébullition plus régulière et plus rapide (*Comptes rendus*, XXII, 420).

Spectre de la vapeur de mercure. — Étudié d'abord par Wheatstone (*Fifth Report of the British Association from the advancement of science*), qui trouva qu'il se composait de sept raies, le spectre du mercure fut ensuite examiné par Angström (*Pogg.*, XCIV), puis par Gladstone, au moyen d'une sorte de lampe électrique formée par une chute d'une veine de mercure très fine; cette veine était composée de globules distincts entre lesquels jaillissait la lumière électrique, lorsque le vase supérieur d'où le mercure coulait et le vase inférieur dans lequel il se rendait étaient mis en communication avec les pôles d'une pile. Voici les vingt-trois raies observées dans ces conditions; leurs positions sont indiquées par les déviations qui leur correspondaient dans les conditions de l'expérience (prisme de flint de 45 degrés). Comme point de repère, nous indiquerons également les déviations correspondantes des sept raies de Fraunhofer du spectre solaire; une dernière colonne indique approximativement les intensités relatives de ces diverses raies.

La vingt-troisième raie est remarquable par son éclat.

NUMÉROS DES RAIES	COULEURS	DÉVIATIONS	INTENSITÉS
		degrés.	
1.................	Rouge.	»	»
2.................	id.	31 08′	8
Raie B............	id.	31 10	»
Raie C............	id.	31 16	»
3.................	id.	»	»
4.................	Orangé.	31 24	5
5.................	id.	31 26,5	6
6.................	id.	31 27	7
7.................	Jaune.	31 32	4
Raie D............	id.	31 32	»
8.................	id.	31 35	1
9.................	id.	31 35,5	1
10................	id.	31 46	1
11................	id.	31 49	4
Raie E............	id.	31 54	»
12................	Vert.	32 01	6
13................	id.	32 06	3
14................	id.	32 09	3
Raie F............	id.	32 13	»
15................	Indigo.	32 47	1
Raie G............	id.	33 05	»
16................	Violet.	33 11	3
17................	id.	33 15	2
18................	id.	33 22	»
Raie H............	id.	33 23	»
19................	id.	33 31	»
20................	id.	33 38	»
21................	Lavande.	»	»
22................	id.	»	»
23................	id.	34 10	»

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Action de l'oxygène. — L'oxygène est peu à peu absorbé par le mercure, dès la température ordinaire. Cela résulte à la fois des expériences de Regnault sur la compressibilité et la dilatation des gaz, et d'une note publiée par M. Berthelot (*Comptes rendus*, XCI, 871) : du mercure parfaitement pur et sec fut placé dans une cuvette de porcelaine recouverte d'un papier pour éviter les poussières; l'expérience eut lieu vers 10 degrés, dans une salle à l'abri des vapeurs acides des laboratoires. Au début, un tube de verre bien propre, promené à la surface de ce mercure, n'y ramassait aucune pellicule; même résultat après vingt-quatre heures; après quarante-huit heures, il s'était formé une légère couche d'une matière grisâtre qui fut enlevée au moyen du tube de verre; on la recueillit dans un verre à pied. On recommença l'expérience de façon à obtenir une plus grande quantité de matière. On fit écouler un globule prove-

nant du mercure qui s'était réuni dans le verre et il resta une poudre grise; elle fut traitée par deux gouttes d'acide chlorhydrique concentré pendant quelques secondes; puis on étendit d'eau ; il se forma ainsi un louche blanc qui, traité par l'ammoniaque, noircit. Une addition d'acide chlorhydrique rendit la liqueur incolore, et une goutte d'acide sulfhydrique donna un précipité noir. Ces réactions caractérisent le protoxyde de mercure (Berthelot, *loc. cit.*).

Du mercure pur, conservé, non plus en présence d'une atmosphère illimitée, mais dans un flacon bouché à l'émeri, se recouvre aussi d'un voile.

Il résulte d'expériences de M. Amagat que le mercure n'absorbe pas sensiblement d'oxygène aux températures ordinaires, et qu'on peut étudier, avec ce métal, la compressibilité et la dilatation de l'oxygène, contrairement aux assertions de Regnault. D'après les expériences de M. Berthelot, il y a oxydation, mais elle est extrêmement lente et ne saurait être décelée par des mesures de pression, au moins à la température ordinaire et pour les pressions voisines de l'atmosphère.

Le mercure ne commence à s'oxyder rapidement que vers la température de son ébullition.

Les corps oxydants peuvent aussi produire, à froid, l'oxydation du mercure : tel est le cas du permanganate de potasse qui le transforme en protoxyde de mercure, à froid ; à chaud, l'oxydation est plus complète et le mercure passe à l'état de bioxyde.

Certains corps, qu'on ne peut classer comme oxydants, facilitent cependant l'oxydation du mercure. Tel est le cas de l'acide chlorhydrique gazeux ou en dissolution concentrée. L'acide chlorhydrique gazeux n'est pas décomposé par le mercure à la température ordinaire ; si l'on enferme dans deux flacons contenant un peu de mercure : d'une part, du gaz acide chlorhydrique pur ; d'autre part, du gaz acide chlorhydrique mélangé d'une petite quantité d'oxygène, le mercure du premier flacon reste inaltéré, celui du second se recouvre d'une couche blanche de chlorure de mercure. Dans ce cas, l'acide chlorhydrique agit par son action propre sur l'oxyde qui se forme, et cette nouvelle action correspond, comme la première, à un dégagement de chaleur qui s'ajoute au premier en facilitant ainsi la réaction (Berthelot, *loc. cit.*).

Action du soufre. — Le soufre solide ou en vapeurs s'unit facilement au mercure : lorsque l'on triture ensemble du soufre et du mercure, il se forme peu à peu du sulfure de mercure à la température ordinaire ; le soufre, principalement le soufre en fleur, noircit en présence de la vapeur de mercure disséminée dans l'air ; on l'a préconisé comme préservatif contre l'intoxication par les vapeurs mercurielles.

Action du chlore, du brome et de l'iode. — Ces corps s'unissent directement au mercure à la température ordinaire, en donnant les composés mercureux correspondants.

Action des autres métalloïdes. — Le phosphore, l'arsenic, l'azote et les autres métalloïdes ne se combinent pas directement avec le mercure à la tem-

pérature ordinaire. Le phosphore, l'arsenic et le sélénium s'y combinent à température plus élevée.

Action des métaux. — La plupart des métaux s'unissent directement au mercure pour former des composés qui seront étudiés un peu plus loin (voy. *Amalgames*). Le fer, le nickel, le cobalt, le platine et les métaux analogues ne s'unissent pas au mercure directement.

Action de l'eau. — L'eau n'a pas d'action sur le mercure; elle n'est décomposée à aucune température par le mercure, ce qui s'explique par la facile réduction de l'oxyde mercurique.

L'eau agitée avec le mercure paraît lui communiquer des propriétés spéciales, soit que le mercure y soit un peu soluble, soit que du mercure divisé y reste en suspension, soit que l'eau se charge de certains composés mercuriels solubles qui peuvent se trouver dans le mercure; l'oxydule que contient le mercure en général peut jouer un rôle important dans ce phénomène. Cette eau est employée en médecine comme vermifuge. L'eau ordinaire prend une plus grande quantité de mercure que l'eau distillée.

D'après Wiggers (*Pogg.*, XLI, 440), quand on fait bouillir de l'eau et du mercure, on obtient une eau contenant une trace de mercure : il employait 10 parties d'eau pour 1 de mercure (en poids), et il faisait bouillir le tout ensemble de façon à réduire le volume de moitié. Le liquide décanté ne présente pas les réactions ordinaires du mercure; pour mettre la présence de ce métal en évidence, Wiggers ajoute quelques gouttes d'acide nitrique à l'eau décantée, et il évapore; le résidu est alors coloré en brun par l'acide sulfhydrique. Paton et Favrot, qui ont repris cette expérience (*J. chim. méd.*, XIV, 306), sont arrivés à un résultat négatif. Les expériences d'Anthon (*J. prakt. Chem.*, XV, 153) ont, au contraire, confirmé celles de Wiggers. D'après Gmelin, il ne suffit pas de décanter l'eau après ébullition pour la séparer du mercure; car, si on filtre la liqueur ainsi décantée, il reste sur le filtre de petits globules de mercure et la liqueur filtrée ne contenait plus, d'après Gmelin, de mercure dissous.

Action des acides. — 1° *Acide chlorhydrique.* — Cet acide est sans action, soit que l'on opère en présence du gaz ou de la dissolution concentrée à froid ou à une température inférieure à 350 degrés. Au rouge, l'acide chlorhydrique est décomposé par le mercure, mais d'une façon très incomplète.

En présence de l'air et de l'acide chlorhydrique, le mercure est attaqué à la longue.

L'*acide iodhydrique* gazeux est rapidement décomposé par le mercure en iodure de mercure et hydrogène. M. Berthelot (*Ann. chim. phys.* [3], XLVI, 492) a constaté la même propriété dans le gaz bromhydrique. Seulement, la décomposition de ce gaz n'est pas immédiate comme celle du gaz iodhydrique.

Si l'on abandonne pendant un an du *gaz bromhydrique* dans des flacons contenant un peu de mercure, on trouve qu'au bout de ce temps il s'est formé du bromure de mercure. Si l'on ouvre les flacons sur le mercure, ce liquide les remplit à moitié : l'autre moitié des flacons renferme de l'hydrogène pur.

Le même résultat peut être obtenu plus rapidement, en chauffant à 100 degrés, pendant cinquante heures, du gaz bromhydrique et du mercure dans des tubes scellés.

Le mercure sec ne décompose pas le gaz sulfhydrique à 100 degrés.

M. Berthelot (*Ann. chim. phys.* [5], XVIII, 397) a observé que le *gaz sélénhydrique*, conservé dans des flacons à la température ordinaire pendant quelques années au contact du mercure, se décompose en grande partie, en vertu d'une action lente, avec formation de séléniure de mercure.

L'action n'est pas complète, même au bout de trois années, sans doute à cause de l'imperfection du contact et de la pellicule formée par le séléniure à la surface du mercure :

$$HSe + Hg^2 = Hg^2Se + H.$$

Cette réaction n'a pas lieu d'une manière appréciable, dans les mêmes conditions, entre le mercure et l'hydrogène sulfuré, substances qui réagissent cependant très nettement vers 550 degrés.

La différence qui existe ici entre les deux hydracides est due vraisemblablement à la différence de leurs chaleurs de formation : le gaz hydrogène sulfuré étant formé, depuis ses éléments, H + S solide avec dégagement de chaleur : $+ 2^{Cal},3$; tandis que le gaz sélénhydrique est formé avec absorption de chaleur :

$$H + Se = HSe \text{ absorbe } - 2^{Cal},7.$$

La décomposition de ce dernier gaz par un métal, toutes choses égales d'ailleurs, doit donc être plus facile que celle de l'acide sulfhydrique.

Action des dissolutions métalliques. — Le mercure déplace de leurs combinaisons la plupart des dissolutions métalliques; il donne, avec l'azotate d'argent, des cristallisations formées par un amalgame d'argent; avec l'acide osmique, il y a aussi réduction et l'osmium ainsi formé s'unit au mercure pour former un amalgame qui mouille le verre d'une façon parfaite.

THERMOCHIMIE DES COMPOSÉS MERCURIELS (1).

CHALEUR DE FORMATION DES PRINCIPAUX COMPOSÉS, LE MERCURE ÉTANT PRIS A L'ÉTAT LIQUIDE.

RÉACTION	COMPOSÉ	
	SOLIDE	DISSOUS
	Cal.	Cal.
$Hg^2 + O = Hg^2O$ *solide*	+ 21,1	»
$Hg + O = HgO$	+ 15,5	»
Hg + S *gaz* = HgS *solide*	+ 11,2	»
Hg + S *solide* = HgS	+ 9,9	»
Hg^2 + Cl *gaz* = Hg^2Cl	+ 40,9	»
Hg + Cl = HgCl	+ 31,4	+ 29,8
Hg^2 + Br *gaz* = Hg^2Br *solide*	+ 39,2	»
Hg^2 + Br *liquide* = Hg^2Br *solide*	+ 35,2	»
Hg + Br *gaz* = HgBr *solide*	+ 30,4	»
Hg + Br *liquide* = HgBr *solide*	+ 26,4	»
Hg^2 + I *gaz* = Hg^2I *solide*	+ 29,2	»
Hg^2 + I *solide* = Hg^2I *solide*	+ 23,8	»
Hg + I *gaz* = HgI *solide*	+ 22,4	»
Hg + I *solide* = HgI *solide*	+ 17,0	»
Hg + Cy *gaz* = HgCy *solide*	+ 11,9	+ 10,4

CHALEURS DE NEUTRALISATION DE L'OXYDE DE MERCURE PAR DIVERS ACIDES.

HgO + HCl	+ $9^{Cal},45$
HgO + HS	+ $24^{Cal},35$
HgO + HCy	+ $15^{Cal},5$

Pour avoir les chaleurs de formation de ces composés depuis le mercure gazeux, il faut ajouter à ces nombres + $7^{Cal},7$ par équivalent de mercure.

Purification du mercure. — Le mercure contient comme impuretés un sous-oxyde de mercure et des métaux étrangers; ce sont surtout ces derniers qu'il est important d'éliminer.

On ne peut le faire d'une façon absolue par la distillation, le mercure entraînant toujours dans sa volatilisation une certaine portion des métaux étrangers qu'il contenait. Ce procédé permet néanmoins d'en séparer la plus grande partie; mais le mercure contient alors une certaine quantité d'oxyde, formé pendant la distillation, dont on doit débarrasser le mercure par un lavage avec un acide étendu.

Parmi les nombreux procédés indiqués pour obtenir une purification plus complète, nous citerons les suivants :

(1) *Mécanique chimique* (Berthelot).

L'un des plus commodes consiste à chauffer vers 100 degrés du mercure avec une dissolution de nitrate mercureux ou même avec de l'acide azotique étendu qui passe rapidement à cet état en dissolvant une petite partie du mercure. S'il existe des métaux étrangers, au contact de l'azotate mercureux, ils déplacent le mercure en passant à l'état d'azotates; de sorte qu'au bout d'un certain temps les métaux étrangers sont passés à l'état de nitrates et le mercure, lavé à l'eau froide et séché dans le vide, est bien pur.

On peut aussi remplacer dans cette purification l'acide azotique par l'acide sulfurique étendu.

On a aussi indiqué le procédé suivant : on distille dans une cornue de fer du mercure avec de la limaille de fer; on emploie souvent aussi la distillation en présence d'un dixième en poids de sulfure de mercure; les métaux étrangers sont dans ce cas éliminés à l'état de sulfures.

Diverses autres méthodes sont fondées sur la réduction par la chaleur de divers sels de mercure : c'est ainsi que l'on peut chauffer un mélange de chaux et de sulfure de mercure, de bichlorure de mercure et de fer. On peut aussi décomposer par la chaleur l'oxyde de mercure.

Lothar Meyer conseille de faire tomber le mercure que l'on veut purifier en filet mince dans une dissolution étendue de perchlorure de fer contenue dans un tube long de $1^{m},50$ et de quelques centimètres de diamètre.

On a aussi conseillé d'agiter vivement et à plusieurs reprises dans un flacon fermé du mercure avec du sucre en poudre.

Un procédé commode consiste à employer une solution étendue et acide de bichromate de potasse (5 grammes de bichromate, quelques gouttes d'acide sulfurique, 1 litre d'eau).

Le mercure obtenu par un quelconque de ces procédés, a besoin en général d'être lavé, puis séché. Cette dernière opération doit se faire dans le vide à la température ordinaire; car, sans cette précaution, le mercure se recouvrirait d'une pellicule d'oxyde. Chaque fois d'ailleurs que le mercure est resté exposé à l'air, il contient un peu d'oxyde, aussi conserve-t-on très souvent le mercure sous une couche d'acide sulfurique.

Millon recommande pour la purification du mercure le procédé suivant : pour 1 kilogramme de métal on emploie 50 grammes environ d'acide azotique étendu de deux fois son volume d'eau. Le mercure, débarrassé du nitrate ainsi formé, est mis ensuite en ébullition avec de l'acide nitrique pur, employé cette fois en quantité suffisante pour dissoudre la plus grande partie du métal. 1 kilogramme de mercure peut être dissous aux 9 dixièmes; 100 grammes environ doivent rester inattaqués. Le nitrate de mercure obtenu dans ce second temps de l'opération est réduit en oxyde par la chaleur, et l'oxyde rouge est lui-même calciné dans une cornue de porcelaine, jusqu'à révivification du métal.

La première action de l'acide nitrique a pour objet d'attaquer les métaux les plus oxydables; dans la seconde addition d'acide nitrique, les métaux moins oxydables que le mercure doivent rester dans la partie métallique indissoute.

Comme le mercure réduit par ce procédé, dissout une quantité notable d'oxyde, on enlève ce dernier en agitant avec de l'acide sulfurique, on lave ensuite à

grande eau, et l'on sèche le métal au-dessus de l'acide sulfurique, sous le récipient de la machine pneumatique.

ÉTAT NATUREL. — MERCURE NATIF.

Le mercure natif se trouve accidentellement dans les mines de mercure ; il est constamment le produit de la décomposition du mercure sulfuré. Il existe en gouttelettes sur les roches qui accompagnent ce minerai, et souvent ces gouttelettes sont adhérentes au minerai même, duquel il a pour ainsi dire l'air de suinter. Cependant on a trouvé dans plusieurs localités des globules de mercure, notamment à Mélinot près Saint-Lô, dans un granit altéré des environs de Limoges. Il consiste en une masse terreuse, friable, d'un gris de cendre, paraissant une roche volcanique décomposée, dans laquelle on voit çà et là de très petites gouttelettes de mercure coulant.

Le mercure natif est liquide, d'un blanc d'argent, avec un éclat métallique plus ou moins vif. Sa pesanteur spécifique est 13,36; volatil à une assez faible température, il se congèle à 40 degrés centigrades.

USAGES.

Le mercure présente un grand nombre d'usages. L'industrie qui en consomme le plus est celle de l'extraction de l'or et de l'argent de leurs minerais. L'étamage des glaces en emploie aussi une assez grande quantité; il sert dans un grand nombre d'expériences de physique et de chimie. La médecine l'emploie en pommade malaxé avec de l'axonge : l'onguent napolitain, l'onguent gris sont des composés de ce genre.

AMALGAMES.

GÉNÉRALITÉS.

La plupart des amalgames s'obtiennent par l'union directe des deux métaux; cette combinaison a lieu le plus souvent à la température ordinaire; certains métaux cependant, l'aluminium et l'antimoine par exemple, se combinent seulement lorsqu'on les chauffe en présence du mercure. On emploie souvent aussi la double décomposition entre un amalgame alcalin et un sel métallique, quelquefois aussi on décompose par la pile un oxyde en employant du mercure comme électrode négative. Cette dernière méthode s'applique tout particulièrement aux amalgames des métaux alcalino-terreux.

Les propriétés des amalgames se distinguent de celles des métaux qu'ils contiennent. Les uns sont plus électro-négatifs que ces métaux et les autres moins. Il y a une relation étroite entre ce fait et la chaleur de formation des amalgames.

Bien que l'on n'ait à ce sujet de données précises que pour les amalgames alcalins (Berthelot), on connaît cependant le sens du phénomène pour un certain nombre d'amalgames (Regnauld) (1). Ainsi le zinc, l'étain et le plomb se combinent au mercure avec absorption de chaleur : les amalgames formés par ces métaux sont électro-négatifs par rapport aux métaux eux-mêmes.

Le cadmium et les métaux alcalins dégagent au contraire de la chaleur en s'amalgamant : leurs amalgames sont électro-positifs par rapport à ces métaux.

Les seuls nombres connus, relatifs à la chaleur de formation des amalgames, concernent les combinaisons du potassium et du sodium. On a, d'après M. Berthelot :

COMPOSANTS	ÉQUIVALENTS	CHALEUR DÉGAGÉE LE COMPOSÉ ÉTANT	
		SOLIDE	DISSOUS DANS LE MERCURE
		Cal.	Cal.
Hg^{24} *solide* + K *solide*	2439,1	+ 27,5	»
Hg^{24} *liquide* + K *solide*	2439,1	+ 34,2	+ 25,7
Hg^{8} *solide* + K *solide*	839,1	+ 27,1	»
Hg^{8} *liquide* + K *solide*	839,1	+ 29,3	»
Hg^{3} *liquide* + K *solide*	339,1	+ 16,0	»
Hg^{12} *solide* + Na *solide*	1223	+ 18,2	»
Hg^{12} *liquide* + Na *solide* ...	1223	+ 21,6	+ 18,8
Hg^{8} *solide* + Na *solide*	823	+ 18,2	»
Hg^{8} *liquide* + Na *solide* ...	823	+ 21,1	»
Hg^{7} *solide* + Na^{2} *solide*	746	+ 14,0 × 2	»
Hg^{7} *liquide* + Na^{2} *solide* ...	746	+ 15,2 × 2	»

Ces quantités de chaleur considérables, inférieures cependant aux chaleurs dégagées par le potassium et le sodium en décomposant l'eau, montrent que ces amalgames pourront servir comme source d'hydrogène naissant, en présence de l'eau, en donnant lieu à une action moins énergique, et par là même, souvent plus avantageuse. De là, l'emploi si fréquent de l'amalgame de sodium pour hydrogéner un grand nombre de corps.

AMALGAME D'ALUMINIUM.

On obtient un amalgame d'aluminium en chauffant ensemble les deux métaux dans une atmosphère d'acide carbonique. On peut aussi obtenir ce composé par la réaction de l'amalgame de potassium sur l'alun. Pour cela, dans une cavité percée dans un cristal d'alun, on place de l'amalgame de sodium que l'on agite

(1) Regnauld, *Comptes rendus*, LI, 778 et LII, 233.

pendant une demi-heure environ; au bout de ce temps il est devenu plus visqueux et il contient une certaine quantité d'aluminium.

En agitant l'aluminium avec de l'amalgame d'ammonium, le composé ammoniacal se détruit en dégageant de l'hydrogène et de l'ammoniaque, la lame se recouvre de mercure. L'amalgame de sodium produit le même phénomène, seulement l'action de l'eau est nécessaire. En recouvrant l'amalgame bien sec d'une couche d'huile de naphte, le dépôt n'a plus lieu, une goutte d'eau suffit pour produire l'adhérence du mercure. En plongeant dans un vase contenant du mercure et de l'eau acidulée, les deux électrodes en platine d'une pile, pouvant décomposer l'eau, de façon que la lame positive soit dans l'eau acidulée et la lame négative au contact du mercure, on voit, dès qu'apparaissent les bulles d'hydrogène sur cette lame, le mercure s'y fixer comme dans les expériences précédentes (1).

L'aluminium amalgamé décompose l'eau acidulée par l'acide sulfurique ou azotique pur avec une grande énergie, il y a dégagement d'hydrogène et il se dissout un sel d'alumine; dans l'eau pure il se dégage encore de l'hydrogène et l'alumine reste en suspension.

Si l'on décompose un sel de mercure par un courant électrique, on voit l'oxygène se dégager au pôle positif et le mercure se déposer sur la lame négative. Si le courant est tel, qu'il n'y ait pas dégagement d'hydrogène, le mercure révivifié se dépose en globules brillants, mais n'adhérant pas à la lame négative. En faisant intervenir l'hydrogène naissant on détermine à l'instant l'amalgamation : à cet effet, on se sert de la lame ainsi tapissée de globules mercuriels comme pôle négatif d'un voltamètre, on en décompose l'eau; on voit, au moment où l'hydrogène paraît, que les globules changent de forme, s'étalent, et la lame est fortement amalgamée.

D'après M. Cailletet, ces expériences montrent que l'électricité seule est insuffisante pour déterminer l'amalgamation des métaux qui résistent ordinairement à l'action du mercure, tandis que tous les faits exposés tendent au contraire à prouver que cette amalgamation a besoin de la présence de l'hydrogène à l'état naissant et qu'elle ne pourrait avoir lieu en présence d'un autre gaz.

On peut aussi, d'après Tissier, obtenir l'union du mercure et de l'aluminium, en ayant recours simplement à une solution de soude ou de potasse caustique, sans l'emploi de la pile. L'aluminium décapé et humecté d'une dissolution alcaline se laisse mouiller immédiatement par le mercure, qui forme alors un étamage brillant à sa surface.

Quel que soit le procédé employé, les propriétés de l'amalgame d'aluminium sont extrêmement remarquables. Sous l'influence du mercure auquel il est allié, l'aluminium cesse d'être un métal précieux et prend les propriétés d'un métal alcalino-terreux. Exposé à l'air, l'amalgame perd instantanément son éclat, s'échauffe et s'oxyde rapidement en se transformant en alumine et mercure métallique.

(1) Cailletet, *Comptes rendus*, XLIV, 1250.

AMALGAME D'AMMONIUM.

On a obtenu en décomposant par la pile, avec du mercure comme électrode négative, du sel ammoniac ou même une dissolution d'ammoniaque, une masse pâteuse de consistance sirupeuse, d'une faible densité, que l'on a considéré comme un amalgame d'ammonium. Ce corps se détruit rapidement en donnant du mercure, de l'ammoniac et de l'hydrogène. On obtient aussi le même produit en traitant une dissolution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque par de l'amalgame de sodium. Ce dernier métal est déplacé par l'ammonium, mais non en totalité; une certaine fraction de sodium reste combinée au mercure et la stabilité de l'amalgame d'ammonium paraît d'autant plus grande qu'il reste plus de sodium dans le produit.

Quant à la constitution véritable du produit que l'on obtient ainsi, il existe des doutes sur sa nature. Certains chimistes ne voient dans le corps ainsi obtenu que du mercure, gonflé par des bulles extrêmement fines, constituées par un mélange de gaz ammoniac et d'hydrogène. Ce qui a fait naître cette opinion est cette remarque que le volume du prétendu amalgame est inversement proportionnel à la pression; il suit la loi de Mariotte, mais on peut faire à cette interprétation la critique suivante : l'amalgame d'ammonium peut exister en présence des produits de sa décomposition, ammoniac et hydrogène. La partie décomposée, étant gazeuse, possède un volume beaucoup plus grand que l'amalgame d'ammonium non décomposé, de sorte que la masse peut suivre la loi de Mariotte tout en contenant de l'amalgame d'ammonium.

Une autre propriété indiquée par Landolt (*Zeistchr. f. Chem.* [2], V, 429) comme preuve de la non-existence dans cette matière de l'amalgame d'ammonium consiste dans le fait que des dissolutions d'azotate d'argent et de perchlorure de fer ne sont pas réduites par la masse pâteuse de l'amalgame, tandis que ces sels le sont par les amalgames de sodium et de potassium; mais il se peut que l'amalgame d'ammonium, s'il existe, ne jouisse pas de cette propriété.

L'expérience suivante de M. Gallatin (*Phil. Mag.* [4], XXXVIII, 57) conduit à la conclusion contraire; il a montré que l'hydrogène se dégageant de l'amalgame d'ammonium possède les propriétés de l'hydrogène naissant; mais cette expérience ne prouve la présence d'un amalgame d'ammonium qu'autant que l'on s'est assuré de l'absence du sodium dans la matière employée; or elle en contient souvent.

La décomposition de l'amalgame d'ammonium est rapide, même à une température de 29 degrés (Davy); mais à une température plus basse, telle que celle qu'on obtient par un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, il ne se dégage aucun gaz (Grove).

AMALGAME D'ANTIMOINE.

Cet amalgame se forme directement quand on chauffe les deux métaux à une température assez élevée. On peut aussi l'obtenir en broyant, dans un mortier,

2 parties d'antimoine et 1 de mercure en présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique. Ce composé est mou et il s'altère facilement en présence de l'air ou de l'eau.

AMALGAME D'ARGENT.

On peut obtenir de plusieurs façons les amalgames d'argent. Si l'on opère en mettant les deux métaux en présence, l'action est assez lente à froid ; elle est plus rapide si la température est voisine de celle de l'ébullition du mercure. On obtient dans ce cas par refroidissement de fines aiguilles d'amalgame qui nagent à la surface. La dissolution se faisant toujours assez lentement, il y a avantage à employer des feuilles d'argent ou de l'argent précipité.

Le mercure précipite l'argent de ses dissolutions salines en s'unissant avec le métal ainsi mis en liberté. Cette expérience est connue sous le nom d'arbre de Diane, les cristaux formés présentant des ramifications donnant lieu à un aspect particulier. Vitalis a modifié ce procédé en plaçant un petit sac en toile contenant du mercure au milieu d'une solution composée d'azotate d'argent et d'azotate de mercure. Les amalgames ainsi préparés contiennent selon les circonstances plus ou moins de mercure. Hünefeld a donné à l'un d'eux la formule Hg^4Ag^2. Dehne a indiqué pour un autre la composition Hg^5Ag. Ces corps, quoique bien cristallisés, ne sont pas nettement définis, parce qu'ils retiennent obstinément un excès de mercure. Ces amalgames perdent leur mercure quand on les chauffe.

Joule a obtenu un amalgame d'argent répondant à la formule Ag^2Hg, en comprimant fortement la masse obtenue par l'action du mercure sur l'azotate d'argent. On peut même obtenir un amalgame encore plus riche en argent, en décomposant par électrolyse un sel d'argent, en prenant un bain de mercure comme électrode négative.

État naturel (1). Amalgame. — Ce minéral est d'un beau blanc d'argent avec éclat métallique. Il se présente en cristaux, en masses amorphes, à cassure grenue, et en plaques ; dans ce dernier cas, il se tapisse de petites fentes, et l'on dirait de l'amalgame étendu en couche mince par une forte pression, en sorte qu'il serait plus juste de le désigner sous le nom d'enduit. Sa dureté est de 2,5 ; il raye la chaux sulfatée. La pesanteur spécifique est de 14,119. Exposé au chalumeau, le mercure se volatilise, et l'argent reste sous forme métallique ; à l'aide du frottement, il communique au cuivre une couleur argentée ; il donne du mercure par la distillation dans un tube.

La composition de l'amalgame d'argent est, d'après l'analyse de Klaproth :

		Rapp. atom.	
Argent	36	0,026	1
Mercure.........	64	0,056	2

qui correspond à la formule $AgHg^2$. Les analyses de ce minéral sont assez dif-

(1) Dufrénoy, *Traité de minéralogie*, t. III, p. 222.

férentes, mais cela tient à ce que souvent il existe du mercure en excès, ce dont on s'assure du reste facilement par l'état de la surface des cristaux. Lorsque la composition de l'amalgame représente la formule atomique, les cristaux sont d'une grande netteté et possèdent beaucoup d'éclat. Dans le cas contraire, leurs arêtes sont arrondies, et leur surface est analogue à celle des corps recouverts d'une couche d'huile. Quelquefois même on y aperçoit des gouttelettes de mercure.

Les cristaux les plus habituels sont en dodécaèdre régulier; on rencontre aussi les formes représentées par les figures 1, 2 et 3. L'amalgame d'ar-

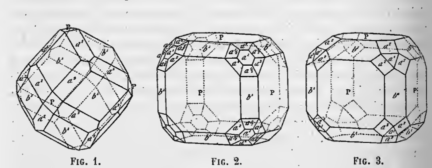


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

gent a été trouvé dans un assez grand nombre de localités. Les plus beaux cristaux proviennent de Moschel-Landsberg, dans la Bavière.

Arquérite. — Cette espèce de minerai est l'une des principales exploitées dans les riches mines d'Arqueros dans la province de Coquimbo, au Chili; son aspect extérieur et sa malléabilité l'ont fait pendant longtemps regarder comme de l'argent natif.

L'arquérite est d'un blanc d'argent : terne à la surface, lorsqu'elle est en grain et en masses amorphes, elle est éclatante, lorsqu'elle forme des plaques interposées entre des lames de baryte sulfatée ou lorsqu'elle est en cristaux. Plus tendre que l'argent fin, elle est aussi malléable que l'argent pur et se laisse couper au couteau.

La forme cristalline est un octaèdre paraissant régulier; les cristaux sont toujours petits et presque constamment groupés suivant l'axe du cristal; il résulte de cette disposition que l'arquérite forme des octaèdres allongés ou bien des dendrites saillantes. Quelquefois les dendrites se composent d'aiguilles qui, se groupant autour de l'axe et transversalement à cet axe, forment des octaèdres dont les arêtes se trouvent indiquées par les pointes des aiguilles.

La pesanteur spécifique de l'arquérite cristallisée est de 10,85.

Au chalumeau, dans le matras, elle produit un sublimé de mercure sans bouillonner. Sur le charbon, elle donne un bouton d'argent; elle est soluble dans l'acide nitrique.

Sa composition est Ag^6Hg.

AMALGAME DE BARYUM.

On l'obtient en décomposant par l'électricité une bouillie de chlorure de baryum, additionnée d'acide chlorhydrique, et chauffée vers 100 degrés, en employant du mercure comme électrode négative. Cet amalgame est solide, d'un blanc d'argent, d'une apparence cristalline. Il s'altère rapidement au contact de l'air humide, en formant de l'hydrate de baryte avec un dégagement de chaleur appréciable à la main. Il se décompose dans l'eau assez rapidement, surtout lorsqu'elle est acidulée. On peut aussi préparer ce corps par l'action de l'amalgame de sodium (100 parties de mercure pour 1 de sodium), sur une dissolution saturée de chlorure de baryum ; il se forme alors un amalgame de baryum, que l'on recueille lorsque le dégagement de gaz a cessé.

On peut aussi l'obtenir par le procédé employé par Davy pour décomposer la potasse caustique.

Il décompose le chlorhydrate d'ammoniaque, en donnant, comme l'amalgame de sodium, une masse volumineuse d'amalgame d'ammonium.

Bœttger (*J. pr. Chem.*, I, 305) indique l'expérience suivante sur l'action de l'amalgame de baryum sur le sulfate de cuivre : quand on met, dans une solution concentrée de ce sel, un globule d'amalgame, il se met à tourner rapidement en donnant naissance à des flocons de sulfate de baryte, colorée par de l'oxyde et de l'oxydule de cuivre ; l'action est assez vive.

AMALGAME DE BISMUTH.

Ces deux métaux se combinent assez facilement à la température ordinaire, mais la réaction est beaucoup plus prompte à chaud. On peut aussi préparer cet amalgame par l'action d'un amalgame alcalin sur l'azotate de bismuth. C'est un corps cristallin. On a quelquefois employé cet amalgame pour falsifier le mercure, mais il est facile de reconnaître la présence d'un millionième de bismuth dans le mercure, d'après le procédé de Serullas (*Ann. chim. phys.*, XXXIV, 192). Il consiste dans l'action de l'amalgame de potassium et de l'eau sur le mercure contenant du bismuth. Celui-ci se sépare sous forme de poudre noire.

AMALGAME DE CADMIUM.

Le cadmium se combine facilement avec le mercure, même à la température ordinaire ; il est cristallisé en petits octaèdres plus lourds que le mercure et fusibles à 75 degrés. Sa couleur est le blanc d'argent.

D'après Stromeyer, le mercure saturé de cadmium est un alliage correspondant à la formule Hg^2Cd.

On peut aussi le préparer par l'action de l'amalgame de sodium sur une dissolution saturée de sulfate de cadmium.

L'amalgame de cadmium se forme avec dégagement de chaleur : il est électro-négatif par rapport au cadmium pur (J. Regnauld, *Comptes rendus*, LI, 779).

AMALGAME DE CALCIUM.

L'amalgame de calcium se prépare comme ceux de la même famille, soit par l'électrolyse de l'hydrate de chaux en présence d'une électrode de mercure, soit par double décomposition entre les amalgames alcalins et des solutions concentrées de chlorure de calcium. C'est un corps liquide que l'eau décompose rapidement en mercure, chaux et hydrogène. L'humidité contenue dans l'air exerce la même action, et il est nécessaire, pendant sa préparation, de le soustraire rapidement à cette influence (Klauer, *Ann. pharm.*, X, 89).

AMALGAME DE COBALT.

Cet amalgame se prépare par l'action du chlorure de cobalt sur l'amalgame de sodium ou de zinc. Il se forme d'abord du protoxyde de cobalt, puis la liqueur s'appauvrit peu à peu en cobalt qui s'unit au mercure. La réaction a lieu avec un grand dégagement d'hydrogène. Lorsque l'on emploie l'amalgame de zinc, la masse pâteuse obtenue contient toujours une certaine quantité de zinc, dont on peut la débarrasser par un traitement à l'acide sulfurique étendu vers 100 degrés. Le zinc se dissout dans ces conditions et l'amalgame de cobalt reste inattaqué. Dans cette préparation on a intérêt à employer le chlorure de cobalt en solution ammoniacale; la réaction est beaucoup plus prompte.

Cet amalgame, exposé à l'air, se recouvre au bout d'un certain temps d'une couche noirâtre de cobalt oxydé.

AMALGAME DE CUIVRE.

On obtient cet amalgame, soit par l'union directe du cuivre ou du mercure, soit par l'action du cuivre sur le nitrate de mercure, soit par l'action du mercure sur un sel de cuivre, généralement du chlorure. D'après Joule, l'amalgame obtenu par l'action directe des deux métaux, lorsqu'il a été débarrassé par une forte pression du mercure en excès, correspond à la formule $HgCu$.

Certains dentistes emploient pour l'obturation des dents cariées un alliage de cuivre et de mercure obtenu en chauffant du mercure avec du cuivre précipité en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique concentré. Cet amalgame, composé de 3 parties de cuivre pour 7 de mercure, possède la propriété de se solidifier assez rapidement.

AMALGAME D'ÉTAIN.

Les amalgames d'étain s'obtiennent en général par l'union directe des deux métaux; cette action a lieu même à la température ordinaire, mais elle est activée sous l'influence de la chaleur. On emploie aussi quelquefois l'action de l'amalgame de sodium sur le protochlorure d'étain. En variant les proportions relatives de mercure et d'étain, on a obtenu divers amalgames :

$SnHg^2$ densité à 26°..........	11,38
$SnHg$ densité à 26°..........	10,34
Sn^2Hg......................	9,32
Sn^3Hg......................	8,82

Ces amalgames sont formés en général avec contraction.

Joule a obtenu divers amalgames d'étain bien cristallisés, en décomposant par la pile avec une électrode de mercure une solution de protochlorure d'étain.

Les amalgames d'étain ont reçu un certain nombre d'applications; dans l'étamage des glaces on emploie un amalgame de cette nature (voy. l'article de M. Ditte : ÉTAIN). On emploie aussi un amalgame d'étain et de cadmium ou d'étain, d'argent et d'or pour remplir les cavités des dents gâtées.

AMALGAME DE FER.

Le mercure et le fer ne s'unissent pas directement. Les amalgames de fer s'obtiennent soit en partant d'amalgames de métaux alcalins, soit par voie électrolytique. Dans l'action des amalgames alcalins, la présence de l'eau est indispensable : l'hydrogène naissant favorise l'amalgamation, comme l'a montré M. Cailletet. D'après Ramann (*Deutsch. chem. Gesellsch.*, 1871, 1434), on obtient un amalgame qui a pour composition Hg^3Fe^2, en traitant du fer par de l'amalgame de sodium en présence d'une petite quantité d'eau : on exprime ensuite le mercure en excès.

Lorsqu'on met une lame de fer dans de l'amalgame de sodium recouvert d'une couche d'eau acidulée, on obtient un amalgame de fer. C'est un procédé en quelque sorte intermédiaire entre les procédés des amalgames et ceux de l'électrolyse; on peut aussi, dans cette préparation, remplacer l'amalgame alcalin par de l'amalgame de zinc.

L'amalgame de zinc, traité par un mélange de chlorure de fer et de fer métallique, donne un amalgame très dur, inaltérable à l'air et non magnétique (Aikin).

Schœnbein indique la préparation d'un amalgame par l'action du protochlorure de fer sur un amalgame de sodium contenant 1 pour 100 de sodium. D'après Bœttger (*J. f. prakt. Chem.*, LXX, 436), si l'on traite du fer pyrophorique

(2 parties) par de l'eau (2 parties), et du bichlorure de mercure (2 parties) additionné d'un peu de mercure, on obtient un amalgame très magnétique.

C'est surtout Joule qui s'est occupé de la préparation des amalgames par l'électrolyse de divers sels de fer, lorsque l'on prend comme électrode négative un bain de mercure. Il a obtenu de cette façon divers amalgames. Le tableau suivant résume leurs formules et leurs propriétés.

COMPOSITION		FORMULES APPROCHÉES	PROPRIÉTÉS
MERCURE	FER		
100	0,143	$FeHg^{200}$	Liquide.
»	1,39	$FeHg^{20}$	Liquide.
»	2,97	$FeHg^{10}$	A moitié liquide.
»	11,8	$FeHg^{5}$	Mou.
»	18,3	$FeHg^{3}$	Solide, blanc grisâtre.
»	47,5	$FeHg^{5}$	Solide, éclat métallique.
»	127,6	$FeHg^{2}$	Solide.
»	14,74	$FeHg^{2}$	Obtenu avec l'amalgame à moitié liquide en exprimant le mercure avec la pression de la main.
»	79	$Fe^{3}Hg$	Obtenu en soumettant le même amalgame à une pression plus forte.
»	103,2	$Fe^{4}Hg$	Même remarque.

AMALGAME DE LITHIUM.

Mitscherlich a obtenu cet amalgame par la méthode générale de Davy, qui consiste à électrolyser une dissolution concentrée de lithine en présence d'une électrode de mercure (*Lehrb.*, II, 84).

AMALGAME DE MAGNÉSIUM.

Cet amalgame se prépare de plusieurs façons. On peut l'obtenir comme les amalgames alcalino-terreux, par électrolyse d'une solution d'un sel de magnésium, en présence d'une électrode de mercure ou par double décomposition entre les amalgames alcalins et les sels de magnésie. On peut aussi combiner directement le magnésium et le mercure, surtout en chauffant vers 340 degrés.

L'amalgame de magnésium est solide, même lorsqu'il contient beaucoup de mercure; il est très altérable à l'air humide, son action sur l'eau est plus énergique que celle des amalgames alcalins, d'après Wulkyn et Chapman (*Chem Soc.* [2], IV, 141). Ainsi un amalgame ne contenant que 0,5 pour 100 de magnésium, se gonfle rapidement en présence de l'air humide, et beaucoup plus rapidement qu'un amalgame de sodium contenant 2 pour 100 de sodium.

AMALGAME DE MANGANÈSE.

Ce composé s'obtient dans la double décomposition de l'amalgame de sodium par le chlorure de manganèse en solution concentrée. C'est une masse grisâtre, pâteuse, que l'on doit sécher le plus possible entre des doubles de papier filtre, puis chauffer légèrement, de façon à enlever l'excès de mercure. En présence de l'eau il se décompose lentement en dégageant de l'hydrogène. La chaleur le décompose et le transforme, quand on opère en présence de l'air en oxyde manganoso-manganique.

On obtient, d'après Schœnbein, de l'eau oxygénée quand on agite cet amalgame en présence de l'air et de l'eau.

AMALGAME DE NICKEL.

Cet amalgame se prépare comme celui de cobalt; il y a cependant dans ce cas avantage à faire réagir l'amalgame alcalin sur le chlorure de nickel, à une douce chaleur. Si l'on emploie l'amalgame de zinc, on le purifie comme l'amalgame de cobalt, en le faisant digérer à chaud pendant quelque temps avec de l'acide sulfurique étendu. Cette action ne doit pas être prolongée trop longtemps, le nickel étant aussi susceptible de se dissoudre dans l'acide, quoique beaucoup plus lentement que le zinc.

Il s'oxyde à l'air en se recouvrant d'une couche grise d'oxyde de nickel.

AMALGAME D'OR.

Cet alliage se forme comme celui d'argent, par l'union directe des deux métaux. Cette combinaison lente, à froid, est activée par une température de 350 degrés et par l'état de division de l'or. C'est un corps blanc jaunâtre cristallisé en prismes à quatre pans; ils perdent leur mercure quand on les chauffe; cette propriété était utilisée autrefois dans la dorure au mercure.

AMALGAME DE PALLADIUM.

Wollaston a obtenu un amalgame de palladium par l'action du mercure sur un sel de palladium. Si l'on emploie ce dernier en excès, on obtient, d'après Berzelius, l'alliage Pd^2Hg sous forme d'une poudre grise. C'est un corps très stable qui ne perd la totalité de son mercure qu'au rouge blanc.

AMALGAME D'IRIDIUM.

Bœttger l'a obtenu par l'action d'un amalgame alcalin sur le chloriridiate de soude. Il ne perd tout son mercure qu'à une température extrêmement élevée (Bœttger, *J. pr. Chem.*, XII, 252).

AMALGAME DE PLATINE.

Le mercure et le platine en lame mis en contact, ne se combinent pas directement à la température ordinaire. Si l'on chauffe, le mercure mouille le platine sans former d'amalgame à proprement parler. L'éponge de platine paraît donner de meilleurs résultats, surtout si on la triture dans un mortier chaud avec du mercure, en présence d'une petite quantité d'acide acétique. Bœttger recommande l'emploi de l'amalgame de sodium sur le chlorure de platine ou sur le chloroplatinate d'ammoniaque.

Les amalgames ainsi préparés sont solides, et ils perdent leur mercure par la chaleur. A une température relativement basse, telle que celle qu'on peut obtenir avec une lampe à alcool, ils conservent encore 7,6 pour 100 environ de mercure, et ce n'est qu'à une température plus élevée qu'ils se décomposent totalement. L'amalgame, qui contient encore 7,6 pour 100 de mercure, jouit de la propriété que possède la mousse de platine, de rougir et d'allumer un mélange d'hydrogène et d'oxygène.

AMALGAMES DE PLOMB.

Ils s'obtiennent soit par l'union directe des deux métaux à froid ou mieux à chaud, soit par l'action de l'amalgame de sodium sur l'acétate de plomb. C'est une masse blanche d'une texture grenue et qui contient en général 2 équivalents de plomb pour 3 de mercure. D'après Joule, on obtient un amalgame ayant pour formule Pb^2Hg, en comprimant fortement la masse obtenue par l'action directe du plomb sur le mercure.

AMALGAME DE POTASSIUM.

Ces deux métaux se combinent avec dégagement de chaleur en donnant des produits plus ou moins bien définis. Les alliages contenant beaucoup de mercure sont liquides. Lorsque la proportion de mercure est plus grande que 70 fois celle du potassium, l'alliage est liquide, d'après Davy. D'après Gay-Lussac et Thenard, ce ne serait que pour 140 parties de mercure pour 1 de potassium que l'alliage deviendrait liquide. La limite serait encore plus éloignée d'après Bœttger (1) ; d'après ce savant, l'amalgame formé de 1 partie de potassium pour 200 de mercure étant encore pâteux.

On a obtenu un amalgame cristallisé par l'action directe des deux métaux ou par l'action d'un amalgame de sodium, contenant 3 pour 100 de ce métal, sur de la potasse hydratée ou sur du carbonate de potasse. On obtient ainsi les

(1) *J. pr. Chem.*, I, 303.

cristaux appartenant au système cubique et formés surtout par des cubes et des dodécaèdres rhomboïdaux (1).

Leur composition répondait à la formule $Hg^{24}K$, bien que l'on ait employé des proportions très différentes d'amalgame de sodium et de sel de potasse.

Cependant l'amalgame obtenu contenait toujours une petite quantité de sodium, principalement lorsque les deux corps n'étaient restés en présence qu'un ou deux jours.

On peut aussi obtenir un amalgame de potassium par l'action d'un courant électrique énergique sur un morceau de potasse humectée d'eau, en employant du mercure comme électrode négative.

L'amalgame de potassium perd le mercure qu'il contient au rouge ; l'eau le décompose lentement avec dégagement d'hydrogène ; les acides étendus accélèrent un peu cette action. L'amalgame de potassium est décomposé par un grand nombre de sels avec formation de potasse et de l'amalgame du métal correspondant au sel. On a rapproché cette action de celle qu'il produit sur les sels ammoniacaux en donnant une matière paraissant être un amalgame d'ammonium.

AMALGAME DE SODIUM.

L'amalgame de sodium s'obtient par l'union directe du mercure et du sodium, mais on n'obtient le plus souvent de cette façon que des mélanges non définis. Ces amalgames sont liquides si la proportion de mercure dépasse 100 de mercure pour 1 de sodium.

Kraut et Popp ont indiqué le procédé suivant, analogue à celui qu'ils ont donné pour le potassium : on traite du carbonate de soude par un amalgame de sodium contenant 3 pour 100 de sodium. On obtient ainsi après vingt-quatre heures un amalgame ayant pour composition $NaHg^{12}$.

Ses propriétés sont analogues à celles de l'amalgame de potassium.

AMALGAME DE STRONTIUM.

On peut le préparer par le procédé général de Davy, qui consiste à électrolyser une dissolution concentrée d'un sel de strontium en présence d'une électrode de mercure. On peut employer, d'ailleurs, pour le préparer, la réaction d'un amalgame alcalin sur un sel de strontium. Ses propriétés sont très analogues à celles de l'amalgame de baryum ; il paraît cependant être plus facilement altérable que ce dernier, et sa préparation exige de plus grandes précautions. Il est un peu pâteux.

(1) Crookwitt, *Specimen chem. de conjunctionibus chem. metallorum*, Amsterdam, 1848 ; Kraut et Popp., *Ann. pharm.*, 159, 188.

AMALGAME DE THALLIUM.

Il se forme par l'union directe des deux métaux ; cet amalgame s'obtient facilement et avec un léger dégagement de chaleur : aussi est-il électro-négatif par rapport au thallium pur (Regnauld, *Comptes rendus*, LXIV, 611). Carstanjen (*J. prakt. Chem.*, CII, 84) a obtenu un amalgame de consistance butyreuse dont la composition était voisine de HgTh ; cet amalgame est inaltérable à l'air. L'eau acidulée le décompose avec dégagement d'hydrogène.

AMALGAME DE ZINC.

Le zinc se combine facilement au mercure en donnant différents composés. Ils sont pour la plupart d'un blanc d'étain et ont une structure granuleuse. On les prépare le plus souvent en plongeant le zinc dans un bain de mercure chauffé et en ayant soin de l'agiter continuellement pour éviter des actions locales, qui pourraient déterminer la volatilisation d'une partie du mercure. Lucas a obtenu un amalgame formé de 2 parties de zinc pour 5 de mercure, en laissant refroidir un alliage de zinc et de mercure contenant plus de trois fois plus de mercure que de zinc ; il était cristallisé en petites lamelles à six pans.

La combinaison du mercure et du zinc se fait avec absorption de chaleur (J. Regnauld, *Comptes rendus*, LI, 779). Le zinc amalgamé est électro-positif par rapport au zinc ordinaire, tandis que le cadmium amalgamé est électro-négatif par rapport au cadmium. Ces propriétés opposées de deux métaux très voisins chimiquement s'expliquent par ce fait que l'amalgamation du cadmium a lieu avec dégagement de chaleur ; cette différence dans le signe de la quantité de chaleur tient vraisemblablement à ce que les chaleurs latentes de ces deux métaux sont très différentes : $0^{Cal},928$ pour le zinc ; $0^{Cal},764$ pour le cadmium, par équivalents.

La propriété la plus importante des amalgames de zinc consiste dans leur inaltérabilité en présence de l'eau acidulée, à moins qu'ils ne fassent partie d'un circuit voltaïque. Cette inaltérabilité, constamment utilisée dans les piles électriques, est due, d'après d'Almeida, à une couche adhérente d'hydrogène qui recouvre l'amalgame au moment de l'immersion.

Joule a obtenu différents amalgames de zinc par la méthode générale de l'électrolyse. Ils contenaient pour 100 parties de mercure, l'un 39,4, un autre 122,8 et le dernier 134,9 de zinc. Le premier de ces amalgames soumis à une forte pression a laissé un résidu cristallin répondant à peu près à $HgZn^3$.

AMALGAME DE ZIRCONIUM.

L'amalgame de potassium décompose la zircone légèrement humide en donnant un amalgame contenant, outre le potassium, une petite quantité de zirconium (Davy).

OXYDES DE MERCURE.

L'oxygène forme avec le mercure deux composés : l'oxyde mercureux Hg^2O et l'oxyde mercurique HgO. Ce dernier est le plus stable des deux ; le premier se transforme facilement dans le second sous l'influence de l'oxygène; il est d'ailleurs très peu stable et il se dédouble souvent en mercure et oxyde mercurique.

OXYDE MERCUREUX, Hg^2O.

L'oxyde mercureux se prépare en précipitant un sel mercureux par la potasse ou bien en traitant le calomel par la potasse ; il faut avoir soin de ne pas employer un excès de sel mercureux, parce qu'alors il se forme un sel double de potasse et le bioxyde de mercure avec réduction d'une partie de l'oxyde mercureux formé. Aussi est-il bon, pour préparer cet oxyde exempt de mercure, de verser le nitrate mercureux dans un excès de potasse plutôt que de faire l'inverse ; la potasse se trouve ainsi toujours en excès par rapport au sel mercureux.

Le précipité obtenu de cette façon doit être lavé à l'eau froide et à l'abri de la lumière autant que possible.

On ne peut pas même, dans l'obscurité, d'après Guibourt, obtenir cet oxyde exempt de mercure métallique : il s'en forme toujours pendant le lavage.

C'est une poudre d'un brun foncé dont la densité est 8,95 (Karsten) ; 10,69 (Herapath).

L'oxyde mercureux se décompose sous l'influence de la chaleur et de la lumière. La *lumière* même diffuse le dédouble en mercure métallique et bioxyde de mercure. La *chaleur* produit le même dédoublement; il est déjà rapide à 100 degrés.

Un. mélange de *phosphore* et d'oxyde mercureux détone sous le choc du marteau.

Il se dissout dans les acides en donnant les sels mercureux correspondant : l'action de l'acide chlorhydrique, qui n'attaque pas le mercure et qui dissout cet oxyde en donnant du chlorure mercureux, montre que l'on a bien affaire à une combinaison et non à un mélange de mercure et de bioxyde de mercure comme on l'a dit parfois.

L'acide cyanhydrique transforme l'oxyde mercureux en mercure et cyanure mercurique.

L'*acide phosphoreux* se transforme en acide phosphorique aux dépens de l'oxygène de l'oxyde mercureux, et celui-ci est réduit à l'état métallique. L'*hydrogène phosphoré* décompose l'oxyde mercureux.

Le *sel ammoniac* le décompose en donnant du mercure métallique et un

chlorure double. Le *carbonate d'ammoniaque* le dédouble en mercure métallique et bioxyde. L'*iodure de potassium* donne du mercure métallique et un iodure double.

THERMOCHIMIE.

L'oxyde mercureux est formé depuis le mercure gazeux et l'oxygène avec un dégagement de $+ 36^{Cal},5$, et depuis le mercure liquide et l'oxygène avec $+21^{Cal},1$.

Usages. — La liqueur obtenue en traitant le chlorure mercureux par l'eau de chaux, constitue l'eau phagédénique noire des anciennes pharmacopées.

OXYDE MERCURIQUE, HgO.

Le bioxyde de mercure offre plusieurs aspects.

Oxyde jaune. — Il est jaune lorsqu'on l'obtient en versant une solution de bichlorure de mercure ou de sel de bioxyde dans une lessive de soude ou de potasse caustique. Peu importe que les deux dissolutions se mélangent à chaud ou à froid, pourvu que la liqueur alcaline soit en excès. On produit encore de l'oxyde jaune, sans la moindre trace de carbonate mercuriel, lorsqu'on verse un grand excès de carbonate de soude ou de potasse bien neutre sur du bichlorure ou sur certains oxychlorures de mercure.

Il est très difficile de débarrasser entièrement par lavage le précipité obtenu des dernières traces du sel mercuriel employé pour sa préparation. Aussi le choix de ce sel n'est-il pas indifférent quand l'oxyde doit servir à la préparation de l'oxygène pur. Les azotates et les sels à acides organiques, acétates, etc., doivent être rejetés, leur décomposition donnant lieu à des produits volatils. Le bichlorure de mercure est le sel qui se prête le mieux à cette préparation.

L'oxyde jaune est presque toujours amorphe ; il se présente au microscope sous forme de globulins arrondis, d'une ténuité extrême.

Il existerait un hydrate à trois équivalents d'eau d'après Schauffner, il n'existe pas d'après Millon.

M. Debray a obtenu l'oxyde jaune à l'état cristallisé en ajoutant de la potasse à une solution de 1 partie de bichlorure de mercure et de 20 parties de chlorure de sodium. Il ne se forme pas de précipité immédiatement; mais, au bout de quelque temps, on obtient de petites lamelles cristallines jaunes d'oxyde. Ces lamelles sont rouges et jouissent des propriétés de l'oxyde rouge lorsque l'on a opéré à 100 degrés (Debray, *Comptes rendus*, XCIV, 1222).

Oxyde rouge. — L'oxyde rouge s'obtient, en général, par la calcination des nitrates de mercure ou par l'oxydation directe du métal. C'est par cette dernière

méthode que Lavoisier obtint le précipité *per se*, petites pellicules d'oxyde rouge de mercure formées à la surface du mercure chauffé vers 300 degrés. Mais ce même oxyde se prépare aussi par la voie humide, et, dans ce dernier cas, les caractères propres à l'oxyde rouge calciné s'y trouvent très marqués et la teinte rouge peut y être plus foncée que dans l'oxyde provenant de la calcination des nitrates.

On obtient l'oxyde rouge par voie humide, dans quatre circonstances différentes : 1° en décomposant l'acétate de bioxyde par des lavages prolongés, soit à chaud, soit à froid ; 2° en lavant de même un nitrate trimercurique ; 3° en traitant par les alcalis caustiques, ou par leurs carbonates, un oxydochlorure brun $HgCl + 4HgO$; 4° en traitant de même un autre oxydochlorure noir qui a pour composition $HgCl + 2HgO$.

Le plus souvent on prépare l'oxyde rouge de mercure par la voie sèche, soit en chauffant le mercure au contact de l'air, soit, ce qui est plus rapide, en décomposant par la chaleur de l'azotate de mercure. On peut aussi employer un mélange d'azotate de mercure et de mercure qui s'oxyde aux dépens des vapeurs nitreuses mises en liberté.

D'après Millon, les différences suivantes caractérisent les deux oxydes. L'acide oxalique, en dissolution aqueuse, attaque presque instantanément à froid l'oxyde jaune; lorsque celui-ci vient d'être précipité, il se convertit aussitôt en oxalate tout à fait blanc; mais, si l'oxyde jaune a été desséché, l'action de l'acide oxalique est déjà moins prompte. Dans ce dernier cas, le bioxyde de mercure, dont la couleur jaune est assez intense, prend une teinte très pâle et devient d'un blanc légèrement jaunâtre ; par l'ébullition, la teinte jaune faiblit encore. L'oxyde rouge résiste, au contraire, à l'acide oxalique ; il peut bouillir dans la même solution acide, qui attaque si promptement l'oxyde jaune sans cesser d'être rouge.

La solution alcoolique de bichlorure de mercure convertit l'oxyde jaune en oxychlorure noir dès qu'on porte la liqueur à l'ébullition. L'oxyde rouge ne change pas d'aspect.

Fait-on bouillir l'oxyde jaune avec le bichromate de potasse, on obtient un chromate de mercure correspondant au turbith minéral : $CrO^3, 3HgO$. A-t-on employé, au contraire, de l'oxyde rouge, bien que le bichromate de potasse soit dans la même proportion que pour l'oxyde précédent, la composition du chromate mercuriel se représente par $CrO^3, 4HgO$.

On avait indiqué d'abord, comme différence entre ces deux oxydes, l'action inégale du chlore sur ces deux variétés (Pelouze). Gay-Lussac a montré que ce fait s'expliquait uniquement par une propriété physique : l'état de division différent des deux corps.

Quant à la décomposition de ces oxydes par la chaleur, elle serait de durée inégale pour les deux variétés d'après Pelouze ; elle serait la même d'après Gay-Lussac. Millon a repris ces expériences et a confirmé les résultats de Gay-Lussac.

L'oxyde rouge de mercure (1) obtenu par l'oxydation directe du métal appar-

(1) Des Cloizeaux, *Ann. de chim. et de phys.*, 4e sér., t. XX, p. 202.

tient au système clinorhombique. La figure 4 représente le cristal le plus complet que l'on ait pu isoler.

Rapporté à un prisme rhomboïdal oblique de 118° 20′, ce cristal offre la combinaison des formes $m g^1 e^1 x$; $x = (b^2 d^{1/3} g)^{1/2}$.

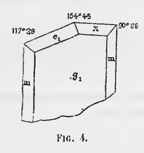


FIG. 4.

Toutes les lames observées sont des cristaux aplatis suivant le plan de symétrie g^1.

Les dimensions de la forme primitive et les principales incidences des faces reconnues sur les cristaux sont comprises dans le tableau suivant :

$b : h :: 1000 : 528,417$ $D = 829,671$ $d = 568,252$.

Angle plan de la base..........	112° 7′ 48″
Angle plan des faces latérales....	104° 55′ 50″
Obliquité du prisme primitif......	117° 29′

Angles calculés.	Angles mesurés.
$mm = 118° 20'$ en avant............	119° 10′
*mg^1 adjac. $= 120° 50'$..............	120° 50′ moyenne
mg^1 sur $m = 59° 10'$..............	59° 50′
mm sur $g^1 = 61° 40'$..............	»
*g^1e^1 adjac. $= 119° 28'$.............	119° 28′ moyenne
g^1e^1 sur $e^1 = 60° 32'$..............	60° 30′
e^1e^1 adjac. $= 121° 4'$..............	119° 20′ environ
g^1x adjac. $= 122° 29'$..............	122° 54′
g^1x sur $x = 57° 31'$..............	56° 35′
xx adjac. $= 115° 2'$..............	114° 20′
*e^1m antér. $= 126° 40'$..............	126° 40′ moyenne
e^1m postér. $= 84° 40'$..............	»
$e^1x = 155° 40'$....................	155° 40′
xm adjac. $= 106° 33'$..............	»

$$x = (b^1 d^{1/3} g^{1/2}).$$

Le plan des axes optiques paraît être parallèle au plan de symétrie.

Parmi les oxydes métalliques naturels ou artificiels décrits jusqu'à ce jour, le mélaconise de Cornwall, CuO, est le seul qui, d'après une détermination de Maskeline, appartienne au système clinorhombique, comme l'oxyde rouge de mercure.

La densité de l'oxyde rouge de mercure est voisine de 11.

11,29 à 4° dans le vide (Royer et Dumas).
11,000 (Boullay).
11,19 (Karsten).
11,136 (Playfair et Joule).

L'oxyde de mercure est décomposé par la *chaleur ;* cette décomposition est une dissociation; l'oxyde de mercure possède déjà vers la température où il se forme une tension de dissociation sensible, et l'on a expliqué, par ce fait, les résultats de Lavoisier sur la composition de l'air. Cet illustre chimiste a été conduit, par ses mémorables expériences, à un résultat différant un peu de la vérité ; il trouva dans l'air moins d'oxygène qu'il n'y en a réellement ; cela tenait à ce que, à la température de ses expériences, l'oxyde de mercure possédant une certaine tension de dissociation, il devait rester dans l'atmosphère de la cornue une quantité d'oxygène telle que sa tension fût justement la tension de dissociation. En tenant compte de cette tension, les nombres de Lavoisier conduisent à la composition exacte de l'air.

La *dissociation* de l'oxyde de mercure a été étudiée par Meyer, qui a trouvé les tensions suivantes :

A 240°	2^{mm}
350	8
400	16
500	343

Il a trouvé en outre qu'au-dessus de 400 degrés la tension n'était plus constante, qu'elle augmentait lentement avec le temps ; il n'y aurait plus alors de tension maximum.

M. Debray fait remarquer que dans ces expériences on se trouve placé dans des circonstances telles que le mercure résultant de la décomposition ne se trouve plus en présence de l'oxygène que dans les parties froides de l'appareil où il est venu se condenser et où la réabsorption est nulle ou très lente. La théorie de la dissociation n'est applicable qu'au cas où les produits de décompoposition restent en présence.

La *lumière* décompose aussi, mais lentement, l'oxyde de mercure : il noircit à la surface lorsqu'on l'expose à l'action des rayons solaires. Cette coloration est due à la formation de mercure métallique (Guibourt) ou d'oxyde mercureux (?) (Donovan). La formation du mercure métallique est plus probable, étant donnée l'altérabilité si grande de l'oxyde mercureux à la lumière.

L'oxyde de mercure se comporte vis-à-vis des métalloïdes facilement combustibles comme un oxydant énergique. Un mélange de *soufre* et d'oxyde de mercure détone par la chaleur. Un pareil mélange fait avec du *phosphore* détonne sous le choc du marteau. Lorsqu'on fait bouillir de l'eau en présence de mercure et de phosphore, il se forme du phosphure de mercure et de l'acide phosphorique. A la température ordinaire, il se forme, d'après Braamcamp et Siqueira, du phosphate de mercure et un oxyde de phosphore (?); l'oxyde de mer-

cure, traité par le *chlore*, donne l'acide hypochloreux à froid, du chlorure de mercure et de l'oxygène à chaud; en présence de l'eau bouillante, le chlore donne du bichlorure et du chlorate de mercure.

Les *métaux divisés*, chauffés avec de l'oxyde de mercure, brûlent avec éclat. Le sodium donne, à chaud, avec le bioxyde de mercure, une combinaison de soude et d'oxyde mercurique ayant pour formule : HgO,NaO. Ce composé se dédouble, en présence de l'eau, en soude et oxyde de mercure (Beketoff, *Deutsch. chem. Gesellsch.*, 1880, 2392).

L'oxyde de mercure est à peine soluble dans l'eau : 1/200 000 d'après Wallace, de 1/20 000 à 1/30 000 d'après Bineau (1).

Les *acides* s'unissent en général à l'oxyde de mercure pour former les sels correspondants ; les sels ainsi formés peuvent s'unir facilement, en général, à d'autres équivalents d'oxyde mercurique en donnant des sels basiques.

L'*acide sulfureux* possède une action spécifique ; il réduit à chaud l'oxyde de mercure en se transformant en acide sulfurique. A la température ordinaire, avec un excès d'oxyde, il se forme une poudre blanche qui se dissout en partie et qui est du sulfate mercureux ; avec un excès d'acide sulfureux, la couleur du précipité tourne au gris et se transforme finalement d'une façon complète, mais lente, en mercure métallique.

L'*hydrate de protoxyde de fer* réduit l'oxyde mercurique à l'état d'oxyde mercureux. Il en est de même des sels ferreux (Duflos).

La *potasse* s'unit à l'oxyde de mercure pour former un composé cristallisé bien défini.

Si, dans la potasse maintenue à l'état de fusion, on projette par petites portions du bioxyde de mercure, celui-ci se dissout avec la plus grande facilité. La dissolution n'est accompagnée d'aucun dégagement gazeux, et elle donne un liquide incolore si les matières employées sont parfaitement pures, plus ou moins verdâtres dans le cas contraire. La quantité d'oxyde mercurique qui peut se dissoudre dans un poids donné de potasse, est très considérable, mais ne peut être déterminée avec exactitude. A mesure, en effet, que la dissolution d'oxyde se concentre, sa température s'élève et l'oxygène se dégage abondamment ; dès lors, le bioxyde que l'on ajoute ne fait que remplacer celui qui se détruit à chaque instant. En même temps que la concentration augmente, la masse acquiert une nuance jaune et prend la consistance d'une huile de moins en moins fluide.

On peut obtenir un produit toujours le même par le procédé suivant : on chauffe de la potasse dans une capsule d'argent, et, avant qu'elle soit totalement fondue, on y jette l'oxyde mercurique en quantité beaucoup trop faible pour saturer l'alcali. On voit alors l'oxyde se dissoudre peu à peu à une température inférieure à 400 degrés. Bientôt, toute la potasse étant fondue, les dernières parcelles d'oxyde disparaissent ; il faut alors cesser immédiatement de chauffer et veiller à ce que le refroidissement se fasse très lentement. Dans ces circonstances, la masse se colore en brun violacé. Quand elle est bien refroidie, on la traite par une quantité d'eau juste suffisante pour dissoudre la potasse en excès,

(1) Bineau, *Comptes rendus*, XLI, 509.

et on obtient ainsi une poudre violette mêlée à une poudre d'un gris verdâtre beaucoup plus légère que la précédente et qu'il est par conséquent très facile d'en séparer par une simple décantation. Les deux poudres sont alors séchées sur de la porcelaine dégourdie ; elles constituent des combinaisons d'oxyde mercurique et de potasse. Examiné au microscope, le composé violet apparaît comme formé en grande partie par des cristaux transparents d'un rouge fauve. La combinaison verdâtre est amorphe.

Le composé violet, qui est le plus stable, a pour formule KO,2 HgO. La dissolution, d'où l'on peut extraire le composé violet, étant donnée, il suffit de la maintenir en fusion pendant quelques minutes pour qu'elle ne renferme plus que de fort petites quantités de ce composé. Lorsque, après refroidissement, on la traite par l'eau, elle abandonne une poudre verdâtre dont il a été question plus haut. Elle est anhydre et amorphe ; elle contient toujours de la potasse, si prolongés que soient les lavages ; mais la proportion d'alcali, constamment très faible, est variable. Différents échantillons renfermaient de 2 à 5 pour 100 de potasse. La soude se comporte, vis-à-vis de l'oxyde de mercure, d'une façon analogue.

L'oxyde mercurique se dissout dans l'eau de chaux bouillante ; par évaporation, la liqueur filtrée fournit des cristaux transparents et jaunes.

Un certain nombre de sels sont décomposés par l'oxyde de mercure, qui met en liberté une partie de leur base en se substituant à elle pour former avec l'autre partie un sel double : telle est l'action de l'oxyde de mercure sur le chlorhydrate d'ammoniaque ; il y a mise en liberté d'ammoniaque et formation de chlorure ammoniaco-mercurique. De même l'oxyde de mercure se dissout dans l'iodure de potassium en donnant un iodure double et en mettant en liberté de la potasse. Les chlorures alcalins et alcalino-terreux donnent lieu à des réactions analogues. Ces réactions sont beaucoup plus faciles avec les sels haloïdes qu'avec les sels à acides oxygénés.

Le chlorure stanneux réduit l'oxyde de mercure ; il se transforme en même temps en chlorure stannique avec formation simultanée d'un chlorure d'étain basique.

L'oxyde de mercure se combine en diverses proportions avec les sels haloïdes de ce métal. Ces composés seront décrits après les chlorures, bromures, iodures et fluorures de mercure.

L'eau sucrée transforme l'oxyde mercurique en oxyde mercureux.

L'oxyde de mercure se combine avec divers composés organiques, en particulier avec l'urée et l'allantoïne.

COMBINAISONS D'URÉE ET D'OXYDE DE MERCURE.

Liebig a obtenu trois combinaisons de l'*urée* avec l'oxyde de mercure : l'une d'elles, que l'on obtient directement, a été décrite par Dessaignes quelques semaines après la publication de la première note de Liebig. Les autres se forment lorsqu'on précipite une dissolution alcaline d'urée par le sublimé ou par le nitrate mercurique.

A. *Première combinaison d'urée et d'oxyde de mercure,* 2 HgO + U (1). — Lorsqu'on ajoute de l'oxyde de mercure lévigé à une dissolution d'urée, les premières portions de l'oxyde se dissolvent complètement, ainsi que Dessaignes l'a indiqué. L'excès d'oxyde de mercure se transforme peu à peu en une poudre blanche ou blanc jaunâtre; par la dessiccation, elle prend une teinte jaune. Chauffée dans un tube, elle se décompose sans explosion ; il se dégage de l'ammoniaque, il se sublime du mercure métallique, et il reste un résidu jaune de mellon qui ne disparaît qu'à la température rouge en formant du cyanogène.

En faisant digérer au bain-marie l'oxyde de mercure avec une solution d'urée, Liebig n'a jamais pu obtenir la combinaison dont il s'agit exempte de cyanate mercurique ou mercureux. D'ailleurs, lorsqu'on la chauffe pendant longtemps au bain-marie, cette combinaison, qui est d'un blanc jaunâtre, prend une couleur jaune-citron et devient grenue. Le composé qui se forme dans cette circonstance se comporte comme un cyanate de mercure basique.

B. *Deuxième combinaison d'urée et d'oxyde de mercure,* 3 HgO + U. — Lorsqu'on mélange à une solution d'urée rendue alcaline par la potasse caustique une solution de sublimé corrosif, en ayant soin d'ajouter de la potasse, de manière que la liqueur reste toujours alcaline, on obtient un précipité blanc, épais et gélatineux. Ce précipité, lavé complètement et introduit encore humide dans l'eau bouillante, se transforme en une poudre grenue, d'une couleur jaune ou blanc jaunâtre. Dans cette circonstance, l'eau prend une réaction alcaline et dissout de l'urée ; après la dessiccation, la poudre est d'un jaune rougeâtre.

C. *Troisième combinaison d'urée et d'oxyde de mercure,* 4 HgO + U. — On obtient cette combinaison, en précipitant une solution alcaline d'urée par le nitrate mercurique. C'est un précipité blanc un peu moins gélatineux que le précédent, et qui se transforme, dans l'eau bouillante, en une poudre grenue. D'ailleurs, les propriétés de cette combinaison ne diffèrent pas de celles que possède la précédente.

NITRATE D'URÉE ET OXYDE DE MERCURE.

Lorsqu'on ajoute à une solution d'urée une solution de nitrate mercurique, il se forme immédiatement un précipité blanc, floconneux, qui renferme de l'urée, de l'oxyde de mercure et de l'acide nitrique. D'après les proportions suivant lesquelles les deux dissolutions sont mélangées, et suivant la quantité d'acide que renferme le sel mercuriel, il se forme trois combinaisons différentes qui peuvent être mélangées et qui renferment des quantités différentes d'oxyde de mercure.

Voici quelles sont les propriétés communes à toutes ces combinaisons : Brûlées avec de l'oxyde de mercure, elles dégagent un mélange de gaz renfermant 3 volumes d'azote sur 2 volumes d'acide carbonique; ce rapport correspond précisément au nitrate d'urée. Lorsqu'on les décompose par l'hydrogène sulfuré,

(1) U représente 1 équivalent d'urée (Liebig, *Ann. de chim. et de phys.*, t. XXXIX, p. 86).

il reste dans la liqueur filtrée du nitrate d'urée pur, qui cristallise jusqu'à la dernière goutte. Ces combinaisons ne se distinguent, par conséquent, que par la quantité d'oxyde de mercure qu'elles renferment (Liebig, *Ann. chim. phys.*, t. XXXIX, p. 90).

A. $AzO^5U + 4HgO$. — On obtient cette combinaison en mêlant des solutions d'urée et de nitrate mercurique très étendues et chaudes. Elle renferme 78,58 à 79,14 pour 100 d'oxyde de mercure, et qui correspond à la formule précédente qui exige 79,12 d'oxyde de mercure.

B. $AzO^5,U + 2HgO$. — Lorsqu'on verse une solution de nitrate d'urée cristallisé dans une dissolution moyennement concentrée de nitrate mercurique acidulée d'acide nitrique, jusqu'à ce qu'il se forme un léger trouble permanent, que l'on filtre ensuite et que l'on abandonne la liqueur à elle-même, elle dépose du jour au lendemain des croûtes cristallines dures, formées par la réunion de petites tables rectangulaires et brillantes. Par l'action de l'eau bouillante, ces cristaux se décomposent en se transformant dans la combinaison précédente. Ils renferment 65,6 à 65,7 d'oxyde de mercure. La formule indiquée exige 65,46 pour 100 de cet oxyde.

C. $AzO^5,U + 3HgO$. — Lorsqu'on ajoute à une dissolution d'urée une dissolution étendue de nitrate mercurique tant qu'il se forme un précipité, et qu'on expose pendant quelque temps la bouillie blanche obtenue à une température de 40 à 50 degrés, le précipité se transforme peu à peu en lamelles hexagonales et transparentes, parmi lesquelles on distingue, au microscope, quelques tables rectangulaires de la combinaison précédente.

OXYDE DE MERCURE ET ALLANTOÏNE.

Lorsque l'on fait bouillir une solution d'allantoïne avec de l'oxyde de mercure, une certaine quantité de cet oxyde se dissout, et il se forme principalement deux combinaisons. La première se dépose par le refroidissement de la liqueur à l'état pulvérulent et amorphe; elle renferme $3(C^8H^5Az^4O^5) + 5HgO$. La seconde, moins riche en oxyde de mercure, se dépose par l'évaporation au bain-marie de la liqueur filtrée et se présente sous la forme d'une masse amorphe et transparente ; traitée par l'eau, cette matière se transforme en une poudre blanche qui renferme $3(C^8H^5Az^4O^5)4HgO$.

Une solution aqueuse d'allantoïne n'est pas précipitée par le sublimé. Le nitrate mercurique y forme un précipité volumineux renfermant $2(C^8H^5Az^4O^5)5HgO$.

Limpricht, *Ann. de chim. et de phys.*, t. XII, p. 192.

THERMOCHIMIE.

L'oxyde mercurique est formé depuis le mercure gazeux et l'oxygène avec un dégagement de chaleur de $+23^{Cal},2$ et depuis le mercure liquide avec $+15^{Cal},5$.

L'oxyde mercurique, en neutralisant les acides chlorhydrique, sulfhydrique et cyanhydrique, dégage respectivement les quantités de chaleur suivantes :

$$\begin{array}{ll} HgO + HCl = HgCl + HO \text{ dégage....} & +\ 9^{Cal},45 \\ HgO + HS = HgS + HO.......... & +\ 24^{Cal},35 \\ HgO + HCy = HgCy + HO.......... & +\ 15^{Cal},5 \end{array}$$

Ces deux derniers nombres sont considérables, bien plus grands que les chaleurs de neutralisation correspondantes aux sels alcalins analogues. En particulier, la chaleur dégagée dans la neutralisation de l'oxyde de mercure par l'acide cyanhydrique est, parmi celles que dégage cet acide avec les autres bases, la plus considérable, si l'on en exempte toutefois l'oxyde de palladium (Joannis). Aussi le cyanure de mercure ajouté à des dissolutions métalliques ne donne pas de précipité de cyanures insolubles, contrairement aux lois de Berthollet, sauf avec les sels de palladium. Ici encore les lois de la thermochimie, en contradiction avec celles de Berthollet, sont vérifiées par l'expérience.

Usages. — L'oxyde mercurique est employé à l'état de dissolution aqueuse (eau phagédénique jaune). On l'emploie aussi à l'état de pommade pour certaines maladies des yeux.

SULFURES DE MERCURE.

Le soufre et le mercure forment deux composés : le sulfure mercureux Hg^2S et le sulfure mercurique HgS. Le premier est très peu stable ; il se dédouble facilement en sulfure mercurique et mercure. Certains chimistes le regardent même comme un simple mélange de ces deux corps.

SULFURE MERCUREUX, Hg^2S.

On l'obtient par double décomposition entre l'azotate mercureux et le sulfure de potassium. On peut aussi employer comme sel mercureux un sel insoluble, le calomel ; il se transforme par digestion avec le sulfure de potassium en sulfure mercureux. On peut aussi employer l'action de l'acide sulfhydrique sur un sel mercureux à acide organique, sur l'acétate de sous-oxyde de mercure, par exemple. Quel que soit d'ailleurs le procédé employé, on doit laver le précipité obtenu à l'eau froide par suite de sa grande altérabilité.

C'est une poudre noire que la chaleur décompose facilement en mercure et sulfure mercurique ; elle contient presque toujours des globules de mercure que l'on peut distinguer au microscope. Guibourt n'admet pas l'existence de ce composé, qui ne serait qu'un mélange de mercure et de sulfure mercurique ; ce corps, soumis à une certaine pression, laisse couler du mercure ; traité par l'acide azotique, il donne de l'azotate mercurique et une combinaison de sulfure et d'azotate mercurique ; le sulfure HgS est au contraire insoluble dans l'acide azotique.

SULFURE MERCURIQUE, HgS.

Ce composé existe à deux états différents : à l'état noir et à l'état rouge. Dans ce dernier état, lorsqu'il a été préparé par la voie sèche, on le désigne plus spécialement sous le nom de cinabre, comme le produit naturel ; rouge et préparé par la voie humide, c'est le vermillon.

SULFURE NOIR.

Il s'obtient par la voie humide ou par la voie sèche. Le soufre et le mercure peuvent se combiner directement à la température ordinaire ; il suffit de les broyer ensemble dans un mortier pour obtenir un sulfure noir (æthiops minéral) ; on l'obtient plus généralement en précipitant un sel mercurique par l'acide sulfhydrique ou par un sulfure alcalin.

SULFURE ROUGE.

Ce composé porte le nom de cinabre ou de vermillon, suivant son mode de préparation ou selon son état de plus ou moins grande division.

Les procédés indiqués pour la préparation de cette couleur sont très nombreux.

PROCÉDÉS PAR LA VOIE SÈCHE.

Procédé d'Amsterdam. — Dans du soufre fondu, contenu dans un creuset de fer, on introduit peu à peu du mercure (17 parties de mercure pour 5 de soufre), en ayant soin de remuer doucement la matière de façon que la combinaison n'ait pas lieu trop vite ; le dégagement de chaleur résultant d'une réaction trop vive déterminerait une perte. La matière est ensuite coulée sur des plaques de tôle, puis concassée et mise dans des pots en terre placés eux-mêmes dans de grands cylindres en terre fermés à la partie inférieure et chauffés dans cette partie jusqu'au rouge ; l'ouverture de la partie inférieure est fermée par

une sorte de couvercle sur lequel la majeure partie du cinabre volatilisé vient se condenser; on le change à plusieurs reprises en faisant retomber à chaque chaque fois le cinabre déposé sur les parois latérales. La matière ainsi obtenue est pulvérisée sous l'eau aussi finement que possible.

Procédé d'Idria. — Cette méthode diffère surtout de la précédente par la préparation préliminaire que l'on fait subir à la matière avant de la chauffer. On commence par introduire dans des tonneaux du soufre et du mercure (21 de mercure pour 4 de soufre). Ces tonneaux sont ensuite mis en rotation autour de leur axe pendant deux ou trois heures. La masse retirée de ces tonneaux se compose alors d'un mélange brun contenant du sulfure de mercure déjà formé, du soufre et du mercure libres. La matière est alors introduite, parties par parties, dans un cylindre de fonte préalablement chauffé; elle déflagre et on obtient ainsi une masse brune de sulfure de mercure. On adapte alors à la partie supérieure un chapiteau en terre munie d'un tuyau de dégagement; le cylindre est alors chauffé au rouge, le sulfure de mercure se volatilise et vient se condenser partie dans le chapiteau et partie plus loin, dans le tuyau. La première partie est seule gardée; on la pulvérise finement sous une couche d'eau. Le reste est mêlé avec le sulfure brun retiré des tonneaux, et subit ainsi une nouvelle sublimation.

Procédé chinois. — En Chine, on chauffe 4 parties de mercure avec 1 partie de soufre dans des pots en terre munis de couvercles de fer. On chauffe pendant vingt-quatre heures, puis les pots sont brisés.

Le cinabre obtenu par cette méthode est d'une nuance carminée, le cinabre européen tirant plutôt sur le jaune; il est difficile de se rendre compte de la différence des produits obtenus. Lorsqu'on distille ensemble du cinabre et du sulfure d'antimoine (1 pour 100 de ce dernier corps), on obtient un cinabre grisâtre dont la poussière est d'un rouge brun. Si on le pulvérise bien et qu'on le fasse longtemps bouillir avec une solution de foie de soufre, puis qu'on le lave à l'eau, puis à l'acide chlorhydrique, on obtient, d'après Wehrle, une matière ayant exactement le ton du cinabre chinois, et dans laquelle on ne peut pas trouver d'antimoine.

PROCÉDÉS PAR LA VOIE HUMIDE.

On prépare le plus souvent le sulfure rouge par la voie humide en traitant le sulfure de mercure noir par les sulfures alcalins. On a décrit un grand nombre de procédés qui diffèrent peu les uns des autres.

Procédé de Kirchhoff. — On prépare d'abord un sulfure noir de mercure (æthiops *per se*) en triturant dans un mortier de porcelaine 100 parties de mercure pour 23 de soufre; après un certain temps la masse est humectée avec une lessive de potasse (53 parties de potasse dans 53 parties d'eau) et triturée de nouveau. La masse est ensuite légèrement chauffée; elle tourne au brun,

puis au rouge après deux heures environ de trituration à chaud. On évapore alors doucement en ayant soin de ne plus chauffer dès que la couleur est devenue très brillante, car elle deviendrait de nouveau brune et l'opération serait manquée; il y a là, dans le choix du moment où l'on doit cesser de chauffer, une difficulté de pratique; l'habitude renseigne l'ouvrier à cet égard.

La matière, rendue ainsi pâteuse par l'évaporation, est lavée d'abord avec une lessive de soude, puis à l'eau; il est nécessaire d'opérer ainsi, car la masse pâteuse retient une dissolution de potasse contenant un peu de sulfure de mercure en dissolution qui se précipiterait par l'addition de l'eau de lavage (Scher., *J.*, II, 290).

Bucholz a modifié un peu ce procédé: il triture à chaud pendant quatre heures un mélange de 4 parties de mercure, 1 de soufre, 3 de potasse caustique et 6 d'eau; il laisse ensuite les matières en digestion pendant douze heures (Scher., *J.*, IX, 170).

Dobereiner prépare le vermillon de la façon suivante: il chauffe modérément du mercure avec une dissolution de pentasulfure de potassium. Au bout d'une heure et demie environ, le mercure s'est transformé en une poudre d'un rouge brun. La liqueur est alors décantée; elle consiste principalement en sulfure de potassium; on la met en digestion avec du soufre et l'on reforme ainsi du pentasulfure de potassium prêt à servir pour une nouvelle opération. La poudre est mise en contact avec une dissolution de potasse à 40 degrés, et elle acquiert alors la couleur rouge du vermillon (Schw., LXI, 380).

Martins a obtenu un vermillon de première qualité en opérant à froid. Les matières sont placées dans des flacons fermés, bien emballés dans une caisse soumise à une agitation mécanique prolongée pendant vingt-quatre ou trente heures. On lave et on sèche ensuite; dans ces conditions, à la température ordinaire le vermillon est rouge de suite, tandis qu'en chauffant on n'obtient qu'un produit brun que l'on doit traiter par la potasse (*Kastn. Arch.*, X, 497).

Gauthier Bouchard emploie le polysulfure d'ammonium de préférence aux sulfures de potassium. Sa méthode diffère peu d'ailleurs des précédentes.

Fleck emploie l'action de l'hyposulfite de soude sur un mélange de calomel et de sulfate de zinc à 50 degrés. La présence du sel de zinc accélère la réaction; les sels de cuivre agissent de même; au contraire, en présence des sels de strontium, de calcium ou de magnésium, la réaction n'a pas lieu.

Il ne faut pas dépasser la température de 50 degrés sous peine de voir déposer en même temps du sulfure noir de mercure. Le même auteur indique aussi pour la préparation du vermillon l'action de l'hyposulfite de soude sur le chlorure double de mercure et de potassium (Fleck, *J. für prakt. chem.*, XCIX, 247).

Un point essentiel dans cette préparation est le suivant: la liqueur doit rester neutre; si l'on emploie un excès d'hyposulfite de soude, cette condition est réalisée et il se forme du sulfure de mercure, du chlorure de sodium et du trithionate de soude; dans le cas contraire, la liqueur devenant acide, on a du sulfure de mercure noir, du chlorure de sodium et de l'acide sulfurique.

Raab a décrit une méthode presque analogue (*N. Rép. pharm.*, XXIV, 39).

Hausmann a modifié ce procédé en employant comme sel de mercure le

chloramidure de mercure et en opérant entre 70 et 80 degrés (*Deutsch. chem. Gesellsch.*, VII, p. 1746).

Nous citerons encore pour mémoire les procédés de Brumser (Pogg., XV, 593) et de Firmenich (*Dingl. polyt. J.*, CLXII, 370), qui ne diffèrent que peu du procédé de Kirchoff indiqué plus haut.

Brumser broie ensemble 100 parties de mercure avec 38 parties de soufre pendant quelques heures, puis il fait digérer la masse obtenue avec 25 parties de potasse et 150 parties d'eau en triturant et chauffant peu à peu sans dépasser 45 degrés. Lavage comme précédemment.

Firmenich emploie 5 kilogrammes de mercure, 2 kilogrammes de soufre et 4 litres 1/2 d'une solution de pentasulfure de potassium. On chauffe d'abord au-dessus de 50 degrés, puis on maintient la matière à cette température pendant quelques jours jusqu'à ce que la teinte soit celle du vermillon; lavage comme précédemment.

Le vermillon du commerce est souvent falsifié par diverses matières, briques pilées, oxyde de fer, minium, sang-dragon; on reconnaît ces matières étrangères en chauffant le vermillon : pur, il doit se volatiliser sans résidu; s'il est mélangé de sang-dragon, la matière dégage une odeur empyreumatique.

Le cinabre a une densité comprise entre 8,00 et 8,124; il brunit quand on le chauffe et devient tout à fait noir au delà de 250 degrés. Il se volatilise sans fondre en présentant une vapeur de densité anormale 5,4.

Le vermillon est altéré par la *lumière* très lentement en présence de l'eau, beaucoup plus rapidement en présence de la potasse ou de l'ammoniaque; il noircit très vite dans ces conditions. L'acide azotique a une action analogue; ce serait une modification allotropique, d'après Heumann (*Deutsch. chem. Gesells.*, VII, p. 750, 1388 et 1486).

Le sulfure de mercure chauffé à l'air s'enflamme facilement en donnant du mercure et de l'acide sulfureux. Le *chlore* attaque vivement le sulfure de mercure en donnant du chlorure mercurique et du chlorure de soufre. Le *charbon* à l'état de noir de fumée réduit partiellement le sulfure en donnant du sulfure de carbone.

Le cinabre est facilement réduit à chaud par le *cuivre* et encore mieux par le *zinc*. L'*hydrogène naissant* (zinc et acide chlorhydrique) le décompose avec formation d'acide sulfhydrique.

La décomposition du cinabre par le cuivre a aussi lieu en présence de l'eau, à 100 degrés. Il se forme dans cette réaction du mercure, du sulfure de cuivre et une matière noire qui, traitée par l'acide nitrique, donne une substance blanche : c'est un nitrate sulfuré de mercure dont la formule est $2HgS,HgO,AzO^5$. Traitée par la soude, la substance noircit en donnant un précipité noir d'oxysulfure de mercure $HgO,2HgS$.

L'*acide sulfurique* décompose le sulfure de mercure en donnant du sulfate de mercure et de l'acide sulfureux.

L'*acide chlorhydrique* est sans action sur le cinabre. L'acide iodyhdrique le transforme en biiodure de mercure. L'*acide azotique* ne l'attaque que très lentement; l'*eau régale* le décompose facilement, le soufre passe en partie seulement à l'état d'acide sulfurique.

Les *alcalis* en dissolution sont sans action sur le sulfure de mercure. Si l'on calcine le sulfure de mercure avec un alcali, il se forme un sulfure et un sulfate alcalin et le mercure est mis en liberté; les *carbonates alcalins* ont une réaction analogue. La *litharge* décompose partiellement le sulfure de mercure; la décomposition est totale avec un grand excès de litharge (16 équivalents de litharge pour 1 de cinabre). Avec une quantité moindre, il reste toujours une matière fondue qui contient à la fois du sulfure de mercure et de l'oxyde de plomb. Cette réaction donne de l'acide sulfureux, du mercure et du plomb (Berthier, *Ann. chim. phys.*, XXXIX, 247). Les sulfures alcalins ont une action spéciale : ils forment avec le sulfure de mercure diverses combinaisons qui seront décrites plus loin.

Le *protochlorure d'étain*, chauffé avec du cinabre, dégage de l'acide chlorhydrique et des traces seulement d'acide sulfureux; quelquefois il se forme aussi du calomel. Le protochlorure d'étain dissous dans l'eau dégage de l'acide sulfhydrique et de l'acide chlorhydrique; en même temps il reste une masse brune composée de mercure, de protochlorure, de bioxyde d'étain et de cinabre non décomposé (Vogel, *Kast. Arch.*, XXIII, 82).

Le perchlorure de fer, en présence de l'acide chlorhydrique, transforme le sulfure de mercure en bichlorure; le chlorure cuivrique possède la même propriété.

L'*azotate d'argent ammoniacal* noircit immédiatement le cinabre. Bolley (*Ann. pharm.*, LXXV, 239) a proposé cette réaction pour reconnaître le cinabre sur les papiers peints; il se forme dans ces conditions du sulfure noir d'argent et un composé d'azotate mercurique basique et d'oxyde ammoniacal de mercure. Mais, d'après Liebig et Kopp, d'autres corps donneraient une réaction analogue : le sulfure d'étain et le sulfure d'antimoine récemment précipités (*Jahresbericht*, 1850, 332).

THERMOCHIMIE.

Le sulfure mercurique est formé depuis le mercure gazeux et le soufre gazeux avec un dégagement de chaleur de $+ 18^{Cal},9$; depuis le mercure liquide et le soufre gazeux, avec un dégagement de chaleur de $+ 11^{Cal},2$; depuis le mercure liquide et le soufre solide avec un dégagement de chaleur de $+ 9^{Cal},9$.

La formation de ce sulfure au moyen de l'oxyde et de l'acide sulfhydrique, c'est-à-dire la réaction

$$HgO + HS = HgS + HO \text{ dégage} \dots\ + 24^{Cal},35.$$

Cette quantité de chaleur est considérable, le double à peu près des chaleurs moyennes de neutralisation des bases par les acides.

SULFURES DOUBLES DE POTASSIUM ET DE MERCURE.

On connaît quelques combinaisons formées par le sulfure de mercure avec d'autres sulfures, par exemple avec le sulfure de potassium et les sulfures d'arsenic, d'antimoine et de tellure. Nous décrirons, à propos des arséniates et des tellurates, ces combinaisons, que l'on peut considérer comme des sulfoarséniates et des sulfotellurates; pour la combinaison relative à l'antimoine, nous renverrons le lecteur à l'article spécial consacré à ce métal.

Quand on met du sulfure de mercure précipité dans une solution concentrée et froide de sulfure de potassium, il s'en dissout une grande quantité; puis, une fois la liqueur saturée, l'excès se transforme en belles aiguilles blanches, transparentes et brillantes, qui renferment HgS,KS,7 HO. En opérant dans une liqueur chaude, le sulfure métallique se change en paillettes brillantes, jaune d'or, qui renferment HgS,KS,HO. La formation de ce sulfure double a lieu avec un dégagement de chaleur notable; si, dans une solution concentrée et froide de sulfure de potassium, on laisse tomber du sulfure de mercure en poudre, celui-ci se prend instantanément en une masse dure et compacte, la liqueur s'échauffe beaucoup, et, au bout de quelque temps, le sulfure métallique est entièrement changé en cristaux blancs de sulfure double.

Le sulfure double HgS,KS se dissout, sans décomposition, dans une solution concentrée de sulfure alcalin, mais les solutions étendues et l'eau pure le détruisent instantanément; quand on chauffe une solution de ce composé, elle se détruit comme lorsqu'on lui ajoute de l'eau. La température s'élevant, il arrive bientôt un moment où le poids de sulfure alcalin libre que la liqueur renferme est la quantité minimum que la liqueur doit contenir à cette température pour ne pas décomposer le sel double; si alors on chauffe un peu plus, l'équilibre est rompu et le sulfure double se détruit, la liqueur se trouble et l'on y voit apparaître un précipité d'autant plus abondant que l'on chauffe davantage; en laissant refroidir la liqueur et l'agitant fréquemment, ce précipité se redissout, l'état d'équilibre de la dissolution redevenant ce qu'il était avant d'avoir été modifié par l'élévation de température.

Le précipité obtenu dans ces circonstances n'est pas du sulfure de mercure amorphe et noir, comme celui qui se produit quand on verse de l'eau froide sur le sulfure double ; il est formé par de belles aiguilles noires très brillantes, le plus souvent réunies en groupes radiés et contenant encore du sulfure de potassium; c'est un nouveau sulfure double dont la composition répond à la formule 5 HgS,KS,5 HO.

Ce composé peut être obtenu directement en introduisant un excès de sulfure de mercure dans une solution de sulfure de potassium concentrée, mais pas assez pour donner les aiguilles blanches du sulfure double HgS,KS; une partie du sulfure métallique se dissout, et, au bout de quelques heures, le reste est transformé en belles aiguilles noires et brillantes du composé 5 HgS,KS,5 HO. Ce corps est décomposé par l'eau (Ditte, *Comptes rendus*, XCVIII, 1271).

ÉTAT NATUREL. — MERCURE SULFURÉ.

Cette substance est le seul minerai de mercure : sa belle couleur la caractérise quand elle est pure ; mélangée de matières étrangères, la couleur de sa poussière est presque toujours encore d'un vermillon qui dénote sa nature. Le mercure sulfuré se trouve en cristaux, en masses lamelleuses et grenues ; quelquefois il est à l'état fibreux et en poussière superficielle ; enfin les mineurs distinguent une variété très mélangée de bitume, sous le nom de mercure hépatique ou de lebererz.

La dureté de ce minéral est 2,5 ; il est rayé par la chaux carbonatée. La couleur de sa poussière est rouge-carmin, rouge-vermillon ; sa pesanteur spécifique est 8,098 pour les échantillons purs. Exposé à l'action du chalumeau, il se volatilise sans résidu ; passé avec frottement sur le cuivre, il y laisse un enduit d'un blanc métallique soluble seulement dans l'eau régale.

Ses cristaux sont assez rares et peu nets ; les masses lamelleuses sont, au contraire, fréquentes ; elles sont d'un beau rouge carmin, transparentes en lames minces, ou du moins fortement translucides. Leur lustre adamantin approche du lustre métallique ; quelques variétés sont d'un gris métallique par réflexion. La cassure des cristaux est lamelleuse parallèlement aux faces d'un prisme régulier à six faces : il existe aussi des clivages dans trois directions qui conduisent à un rhomboèdre aigu de 71°48′ (fig. 5), qui est la forme primitive du mercure sulfuré ; mais on ne les aperçoit que par le miroitement d'une lumière extrêmement vive.

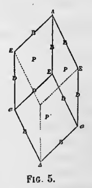


Fig. 5.

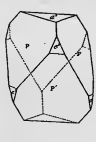


Fig. 6.

Fig. 6. — Rhomboèdre primitif portant une troncature horizontale a^1 appartenant à la base du prisme régulier à six faces, ainsi que six troncatures verticales e^2, représentant les faces verticales de ce même prisme. D'Amalden en Espagne.

Fig. 7. — Même forme dans laquelle la base a^1 a pris une grande extension, en sorte que les cristaux sont presque tubulaires.

Fig. 8 et 9. — Les cristaux aussi simples que les précédents sont fort rares ; presque tous portent un assez grand nombre de facettes ; souvent elles

sont associées ensemble de manière à donner naissance à trois rhomboèdres, ce qui a fait désigner ces cristaux par Haüy, sous le nom de trirhomboédriques. Dans cette espèce les rhomboèdres naissent sur l'angle sommet, tandis

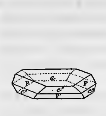


Fig. 7.

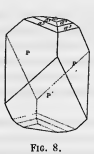


Fig. 8.

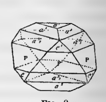


Fig. 9.

que dans la chaux carbonatée, et en général dans les minéraux cristallisant dans le système rhomboédrique, les modifications sont principalement placées sur les angles latéraux ; il en existe cependant sur cet élément du cristal.

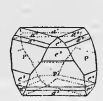


Fig. 10.

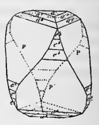


Fig. 11.

Les figures 10 et 11 montrent des exemples de rhomboèdres e^1, e^4 et $e^{1/4}$, placés dans cette position

ANGLES PRINCIPAUX.

Pour P	= 71° 48′
Pour a^1	= 110° 42′
Pour e^2	= 159° 18′
Pour a^3	= 157° 20′
Pour $a^{5/2}$	= 152° 8′
a^1 sur a^2	= 146° 3′
a^1 sur a^3	= 133° 22′
a^1 sur a^4	= 127° 5′
a^1 sur $a^{5/2}$	= 138° 34′
a^1 sur e^2	= 90°
e^2 sur a^4	= 142° 53′
e^2 sur $a^{5/2}$	= 131° 26′
a^4 sur a^4	= 92° 28′
a^2 sur $a^{5/2}$	= 172° 3′
$a^{5/2}$ sur $a^{5/2}$	= 110° 6′

Mercure sulfuré en masses grenues.—Cette variété, toujours d'un rouge assez foncé, présente une cassure grenue ; on y aperçoit souvent de petites lamelles

qui se croisent dans différents sens. Ordinairement parfaitement pure, la couleur de sa poussière et sa pesanteur spécifique sont les mêmes que dans la variété cristalline.

Mercure sulfuré fibreux et pulvérulent. — Toutes les collections possèdent des échantillons de fer oxydé hydraté brun, provenant de Wolfstein, dans le Palatinat, recouverts d'une couche mince de mercure sulfuré en poussière, d'un beau rouge-vermillon. Dans quelques cas fort rares, cette variété est fibreuse, elle est ordinairement terreuse, sans adhérence, et tache les doigts. On l'appelle vulgairement fleur de cinabre, vermillon natif.

Mercure sulfuré bitumineux. — Les caractères de cette variété changent avec sa richesse. Quand le mercure sulfuré bitumineux contient 60 pour 100 de mercure, il est encore rouge; sa couleur passe seulement au brun. Sa pesanteur spécifique est très considérable. C'est le minerai riche d'Idria appelé lebererz. Sa couleur et sa pesanteur spécifique changent à mesure que le minerai s'appauvrit; souvent il devient tout à fait analogue à du calcaire bitumineux ou à de l'argile schisteuse, et quelques essais peuvent seuls faire reconnaître la présence du mercure. Souvent le mercure sulfuré se concentre en quelques points, et sa couleur devient aussitôt appréciable. C'est ce qui a lieu quand les échantillons contiennent des coquilles; le test en est remplacé par du mercure sulfuré d'un beau rouge. Cette circonstance montre que dans cette roche, où l'on pourrait croire que le mercure est disséminé en parties contemporaines, il est encore cependant d'une origine postérieure. Ce dernier minerai de mercure, dont la pesanteur spécifique est peu supérieure à celle de la roche, est appelé branderz par les mineurs allemands.

SÉLÉNIURES DE MERCURE.

On rencontre dans la nature le séléniure de mercure plus ou moins pur; il est en général associé à d'autres séléniures ou à des sulfures. Pour préparer ce corps, on peut combiner directement les deux éléments; la réaction a lieu et donne une masse d'un blanc d'étain lorsque l'on a employé un excès de mercure et que l'on a volatilisé l'excès de ce métal. En opérant au contraire avec un excès de sélénium, on obtient une masse grise plus riche en sélénium que la première, mais il est difficile de savoir si l'on a affaire à un perséléniure ou à un mélange de sélénium et de séléniure. On peut encore obtenir le séléniure de mercure en précipitant le bichlorure de mercure par l'hydrogène sélénié; il se présente alors sous forme d'une poudre noire.

Le séléniure de mercure n'est pas un corps bien défini; on lui attribue la formule Hg^6Se^5 ou $Hg^{11}Se^{10}$.

C'est un corps stable; il est difficilement attaqué par l'acide azotique, qui le transforme en sélénite mercureux; l'eau régale l'attaque plus facilement et le transforme en sélénite mercurique.

SULFOSÉLÉNIURE DE MERCURE.

Le séléniure de mercure peut exister à l'état de combinaison avec le sulfure; on le rencontre à cet état dans la nature. C'est une matière granuleuse, grisâtre. On peut la volatiliser sans décomposition. Chauffée avec les alcalis ou les carbonates alcalins, elle donne du mercure métallique. Le chlore la décompose à chaud en donnant des chlorures de soufre, de sélénium et de mercure. Les acides chlorhydrique et nitrique l'attaquent à peine. L'eau régale a une action énergique même à froid. Le sulfoséléniure de mercure a pour formule :

$$HgSe + 4\,HgS.$$

SÉLÉNIURE DOUBLE DE PLOMB ET DE MERCURE.

Il se présente souvent sous forme d'une masse tantôt lamellaire, tantôt granuleuse, possédant les clivages particuliers au système cubique. C'est une matière grise que la chaleur décompose : le séléniure de mercure distille, le séléniure de plomb reste; chauffé en présence de l'air, il se transforme en sélénite mercurique.

Les échantillons de ce séléniure double que l'on trouve dans la nature contiennent des proportions variables de plomb et de mercure. Rose en a analysé deux, correspondant aux formules $3\,PbSe, HgSe$ et $4\,PbSe, 7\,HgSe$.

TELLURURES DE MERCURE.

TELLURURE DE MERCURE.

C'est un composé granuleux d'un blanc d'étain (Berzelius).

SULFOTELLURURE MERCUREUX.

C'est un précipité brun foncé, $3\,Hg^2S, TeS^2$. Il se décompose par la chaleur en mercure et sulfotellurure mercurique.

SULFOTELLURURE MERCURIQUE, $3\,HgS, TeS^2$.

C'est un composé jaune brun qui se décompose quand on veut le sublimer (Berzelius).

CHLORURES DE MERCURE.

CHLORURE MERCUREUX (CALOMEL).

Ce composé s'obtient par l'action directe du mercure et du chlore. La réaction, lente à la température ordinaire, devient plus rapide vers 300 degrés ; il se produit en outre à cette température du chlorure mercurique. Lorsque l'on fait agir sur du bichlorure de mercure un corps réducteur comme l'acide sulfureux, il se forme du calomel. On peut aussi employer le mercure lui-même pour réduire le bichlorure. Un certain nombre de chlorures peuvent être réduits par le mercure, qui passe à l'état de chlorure mercureux. Tel est le cas du perchlorure de fer. Les chlorures précipitent encore du calomel, des sels mercureux.

PRÉPARATION.

Parmi les procédés réellement employés pour sa préparation, on peut citer les suivants : on fait un mélange intime de 4 parties de bichlorure de mercure et de 3 parties de mercure, en broyant la matière dans un mortier ; la présence de l'eau ou de l'alcool facilite ce mélange. Pendant ce broyage une certaine partie du bichlorure de mercure s'est déjà transformée en calomel. En chauffant ensuite légèrement d'abord, puis plus fortement, on obtient un sublimé formé de calomel.

On a proposé aussi l'emploi d'un mélange intime de 8 parties de mercure, de 18 parties de sulfate mercurique, de 6 parties d'eau et d'un excès de sel marin. On peut remplacer aussi le sulfate mercurique par un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse en employant alors une plus grande quantité de mercure. On arrive aussi au même résultat en remplaçant l'acide sulfurique par du sulfate de sesquioxyde de fer. Quel que soit d'ailleurs le mélange employé, on sépare le calomel par sublimation.

Le calomel peut aussi s'obtenir par voie humide en précipitant une solution d'azotate mercureux par un excès de sel marin ou de sel ammoniac. Il est bon d'opérer à chaud et en liqueurs étendues ; ainsi obtenu, le calomel est en poudre très fine et paraît avoir une action médicale plus marquée. Cette propriété serait due, d'après Mialhe et d'après Buchner, à la présence d'oxyde ou de nitrate mercureux que l'on constate parfois dans le calomel ainsi préparé. On évite la présence de ces corps en opérant en liqueurs étendues et en laissant digérer quelque temps à chaud le précipité avec un excès de sel marin ou de sel ammoniac. On a aussi proposé, dans le même but, d'ajouter au sel mercureux avant la précipitation un acide, l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique (Sefsbrom, Chenevix, Geiger, Trautwein).

D'après M. Dumas, le calomel, ainsi préparé, contient toujours une certaine quantité de sel marin qu'on ne peut lui enlever par lavage et qui le rend plus soluble que celui qui est préparé par sublimation. Mialhe n'a trouvé aucune différence entre les solubilités des calomels préparés par ces deux méthodes.

On a aussi indiqué comme préparation de ce corps de faire passer de l'acide sulfureux dans une dissolution de chlorure mercurique. Voici d'après Sartorius (*Ann. ch. pharm.*, XCVI, 325) les précautions à prendre pour éviter la présence d'un excès de bichlorure non transformé : il faut opérer à chaud entre 70 et 80 degrés et dans une liqueur étendue (1 partie de bichlorure dans 80 parties d'eau).

La réaction, lente à froid, s'accélère beaucoup à chaud ; elle est même très rapide dans le voisinage de l'ébullition. Il n'en est plus de même quand la dissolution renferme une notable quantité de sel marin (vingt fois le poids du sublimé corrosif ou plus); à l'ébullition, en renouvelant autant de fois qu'on le voudra l'acide sulfureux, on n'obtient aucun précipité de calomel (Debray, *Comptes rendus*, XCIV, 1222).

Le calomel obtenu par une des méthodes précédentes doit être purifié par un lavage à l'eau chaude ou à l'alcool chaud pour dissoudre le bichlorure de mercure qu'il peut contenir.

On a proposé, pour vérifier la présence du bichlorure de mercure dans le calomel, l'emploi de la pile de Smithson, dont la lame d'or blanchit quand on se trouve en présence d'un sel soluble de mercure. Mais ce procédé doit être employé avec les précautions suivantes, d'après Berthé (*Comptes rendus*, XLIII, 162).

Sous l'influence d'une élévation de température, et surtout en présence de l'alcool et de l'eau, le protochlorure de mercure se décompose et donne lieu à une certaine quantité de bichlorure.

La pile de Smithson, mise en contact avec du calomel en suspension dans l'eau, donne lieu à la même réaction ; aussi toutes les fois qu'on voudra priver le calomel du bichlorure qu'il pourrait contenir, ou y constater la présence de ce sel, on ne devra employer les liquides, eau, alcool ou éther, qu'à la température, ambiante, et, avant de faire intervenir la pile de Smithson, on devra bien se convaincre de la parfaite limpidité du liquide.

Au point de vue physiologique, on peut conclure que, puisqu'il suffit d'une température continue de 40 à 50 degrés pour provoquer la transformation partielle du protochlorure de mercure en bichlorure, cette transformation doit à plus forte raison se produire dans l'organisme, quand il se trouve soumis à une température voisine de celle qui lui est nécessaire en présence d'une quantité relativement considérable de chlorures alcalins. C'est une preuve de plus à l'appui de l'opinion émise par M. Mialhe, relativement au mode d'action de ce composé.

Densité de vapeur. — La densité de vapeur du calomel a donné lieu à diverses expériences :

Quand on prend la densité du sous-chlorure de mercure à 440 degrés, on trouve pour cette donnée un nombre correspondant à huit volumes. Pour expliquer ce fait anormal, certains chimistes ont admis qu'à cette température le calomel se dédoublait en mercure et bichlorure, mélange qui occupe en effet huit volumes. Mais, pour justifier cette interprétation, il fallait démontrer que l'on n'avait pas une dissociation, mais une décomposition complète. C'est ce qui n'a pas été suffisamment prouvé.

Les principales expériences faites sur ce sujet sont dues à MM. Debray, Odling, Lebel et Erlenmayer.

M. Odling a supposé qu'à 440 degrés le calomel n'existait plus et se trouvait décomposé entièrement en mercure et bichlorure. Comme preuve de cette hypothèse, il indiquait ce résultat : qu'une lame d'or, plongée dans la vapeur de calomel, se trouve blanchie par le mercure en même temps qu'elle se recouvre d'un dépôt contenant du bichlorure.

M. Debray est arrivé au contraire à un résultat négatif : une lame d'or, placée dans la vapeur de calomel à 440 degrés, ne s'est pas trouvée recouverte d'amalgame. Il résulte, en effet, des expérience de M. Lebel, que dans ces conditions on ne devait pas trouver d'amalgamation, l'amalgame d'or se détruisant et perdant tout son mercure à 440 degrés. M. Debray, complétant les expériences de M. Lebel, a vérifié que cet amalgame d'or ne se formait pas à 440 degrés dans la vapeur de mercure à la pression atmosphérique ; à plus forte raison ne pouvait-il se former, d'après les lois de la dissociation, dans le mélange supposé de bichlorure et de mercure où la tension de ce dernier n'était que de 1/2 atmosphère.

Une autre expérience due à Erlenmayer est la suivante :

Dans un ballon à long col, en verre dur, de 350 centimètres cubes, il chauffait aussi fortement que possible durant trente minutes, du calomel, de manière à maintenir la majeure partie ou même la totalité du ballon constamment remplie de vapeurs. Le col du ballon était traversé par un long tube, fermé à un bout et contenant une colonne de mercure de quelques contimètres de hauteur, qui entrait en ébullition au contact de la vapeur du calomel. Après le refroidissement, il trouvait dans l'intérieur du col du ballon et sur le tube intérieur, un peu au-dessus du niveau, du mercure dans ce tube, des globules apparents de mercure. Dans une expérience où la durée de la chauffe avait été longtemps prolongée, il put recueillir $0^{gr},0296$ de mercure et constater la présence du bichlorure de mercure dans les produits condensés près de ce métal.

Cette expérience n'apporte en réalité aucun argument en faveur de la dissociation du calomel. Dans les conditions où se place le chimiste allemand, le verre est fortement attaqué par le calomel en vapeurs ; son alcali se transforme en chlorure, et une quantité proportionnelle de mercure se trouve mise en liberté. Cette quantité varie d'ailleurs, comme l'a observé M. Erlenmeyer sans en donner l'explication, avec la durée et l'intensité de la chauffe.

La surface des parois d'un ballon de verre où l'on volatilise du calomel, même à 440 degrés, est fortement imprégnée de chlorures alcalins ; mais on met facilement en évidence cette action du verre sur le sous-chlorure de mercure en chauffant ce corps dans un tube avec du verre pulvérisé ; on obtient aussitôt un abondant dépôt de gouttelettes de mercure. La petite quantité de bichlorure qui se forme toujours n'est nullement en rapport avec celle du mercure ainsi produit, et il n'est pas évident qu'elle provienne d'une dissociation véritable, car rien ne prouve, par exemple, qu'elle ne se soit pas formée par suite de la décomposition du calomel au contact des chlorures alcalins en mercure et bichlorure.

Les expériences précédentes étaient donc insuffisantes pour montrer la décomposition même partielle du calomel par la chaleur seule.

L'expérience suivante de M. Debray, où la cause d'erreur, due au verre, a été éliminée, a montré qu'il y avait en effet décomposition à 440 degrés, mais que l'on ne pouvait nullement affirmer que cette décomposition fût complète.

On a chauffé du calomel à 440 degrés dans un tube de platine et on a plongé dans la vapeur un tube creux en U, en argent doré, dans lequel circulait un courant d'eau froide. Dans ces conditions, la vapeur condensée était maintenue à la température ordinaire et ne pouvait subir aucune altération ultérieure. Le tube, qui ne séjournait d'ailleurs que quelques secondes dans la vapeur du calomel, a toujours été recouvert d'un dépôt grisâtre, composé d'un peu de mercure tellement divisé dans une poudre fine de calomel qu'il n'avait pu attaquer l'or. En frottant le tube ou une lame quelconque de ce métal avec cette même poudre humectée d'eau, on obtient un blanchiment très manifeste de l'or. Mais comme ce dépôt est principalement composé de calomel, même quand on a maintenu la vapeur assez longtemps chauffée à 440 degrés comme si l'on devait en prendre la densité, on n'est nullement fondé à considérer comme démontrée l'hypothèse de M. Odling, qui suppose un dédoublement *complet* du protochlorure en mercure et bichlorure.

L'expérience suivante de Fileti (*Gazz. chim. ital.*, 1881, 341) infirme également l'hypothèse de M. Odling. Un mélange de bichlorure et de protochlorure de mercure ne lui a pas donné de dépôt de mercure en opérant comme précédemment, ce qui indiquait l'absence de dissociation; d'autre part, dans ce cas aussi la densité de la vapeur, prise à l'aide de l'appareil de Meyer, était de 8,01 à 8,30.

PROPRIÉTÉS.

Le sous-chlorure de mercure ou calomel se volatilise à une température relativement basse et cristallise en prismes appartenant au système quadratique. Sa densité est de 6,992 (Karsten), 7,140 (Boullay). Il est inodore et sans saveur.

Le calomel semble éprouver à la lumière une légère décomposition; il devient gris.

Le soufre, en excès, se combine à la fois au mercure et au chlore :

$$Hg^2Cl + 4S = 2HgS + S^2Cl.$$

Si l'on emploie au contraire le calomel en excès, on obtient du bichlorure et du sulfure de mercure.

L'iode, broyé sous l'eau avec du sous-chlorure de mercure, le transforme en bichlorure et passe lui-même à l'état d'iodure.

La vapeur de phosphore décompose le calomel en s'emparant à la fois du métal et du métalloïde; on obtient ainsi du phosphure de mercure et du trichlorure de phosphore.

Le calomel est réduit par un certain nombre de corps; un certain nombre de métaux le transforment en mercure métallique en passant à l'état de chlorures.

L'*eau* à 100 degrés paraît altérer le calomel en le transformant partiellement

en bichlorure de mercure et mercure métallique. La vapeur d'eau produit le même effet sur le calomel; ces actions sont d'ailleurs très faibles.

L'*acide sulfurique* n'exerce à froid aucune action sur le sous-chlorure de mercure, et le décompose à chaud avec dégagement d'acide sulfureux.

Les vapeurs d'acide sulfurique anhydre sont absorbées par le chlorure mercureux en donnant une masse blanche translucide (Rose, *Pogg. Ann.*, XLIV, 325).

L'*acide cyanhydrique* décompose au contraire à froid le calomel, et forme du cyanure de mercure, du bichlorure de mercure et du mercure est mis en liberté.

L'*acide chlorhydrique* dédouble le calomel en mercure et bichlorure de mercure; si l'on opère en présence de l'air, tout le calomel est transformé en bichlorure sans séparation de mercure métallique.

Le calomel, traité par l'*acide sulfureux*, donne une masse grise ne contenant pas de globules de mercure; ce serait, d'après Vogel, un chlorure inférieur de mercure.

L'*acide azotique* transforme le calomel en bichlorure et en nitrate de mercure avec dégagement de bioxyde d'azote.

Chauffé avec de la *potasse*, le calomel donne de l'oxygène et du mercure; il se forme en même temps du chlorure de potassium.

Certains *carbonates* décomposent le calomel : le carbonate d'ammoniaque le colore tout d'abord en gris, puis il le dissout, sauf un faible résidu de mercure. Le carbonate de magnésie est sans action à froid; à 100 degrés, il se dégage de l'acide carbonique, et il se forme une combinaison d'oxyde de mercure et de magnésie; du mercure se trouve aussi mis en liberté (Buchner). Le carbonate de chaux, ainsi que celui de magnésie, donne du chlorure de calcium, du mercure métallique, de l'oxyde mercureux et de l'acide carbonique qui se dégage (Vogel). Les carbonates de baryte et de strontiane ont une action analogue, mais plus lente (Buchner, *Répert. pharm.*, III, 31; IV, 289; Vogel, *Répert. pharm.* [3], I, 34).

Le *sulfure d'antimoine* transforme le calomel en sulfure de mercure, en passant lui-même à l'état de trichlorure d'antimoine.

Le *protochlorure d'étain* passe à l'état de bichlorure en présence du calomel, qui se trouve réduit à l'état de mercure.

Les *iodures alcalins*, ainsi que ceux de magnésium, de zinc et de fer, transforment le calomel en sous-iodure de mercure; celui-ci, en présence de la lumière, se décompose à son tour en iodure mercurique et mercure.

Les *chlorures alcalins* transforment le calomel en mercure et bichlorure, qui forment des sels doubles avec les chlorures alcalins.

THERMOCHIMIE.

Le chlorure mercureux est formé, depuis le chlore et le mercure gazeux, avec un dégagement de chaleur de $+56^{Cal},3$ et de $+40^{Cal},9$ depuis le mercure liquide.

CHLORURE MERCUREUX ET CHLORURE DE SOUFRE.

Ce composé a pour formule Hg^2Cl,SCl. On l'obtient par l'action du soufre sur le bichlorure de mercure, ou par l'action directe du calomel sur le chlorure de soufre. Quand on opère par le premier procédé, on triture dans un mortier 9 parties de bichlorure de mercure avec 2 parties de soufre en fleur préalablement lavé et bien séché. La masse est ensuite chauffée modérément dans une capsule en porcelaine fermée par un entonnoir. Le composé Hg^2Cl,SCl vient se déposer en cristaux très déliés sur les parois de l'entonnoir. On répète l'expérience à plusieurs reprises en laissant, chaque fois, la masse se refroidir.

Lorsqu'on prépare ce corps directement, on fait une masse pâteuse de chlorure de soufre et de calomel; on l'abandonne à elle-même pendant environ vingt-quatre heures. On distille ensuite la matière dans une cornue; le chlorure de soufre en excès distille le premier; on obtient ensuite le composé cherché. Il cristallise dans le système orthorhombique en cristaux d'un jaune pâle. L'eau décompose ce corps immédiatement (Capitaine, *J. pharm.*, XXV, 525 et 566).

CHLORURE MERCUREUX ET CHLORURE D'ÉTAIN, $Hg^2Cl,SnCl$.

On obtient ce corps en traitant une partie d'un amalgame d'étain composé de 3 parties d'étain pour 1 de mercure par 24 parties de chlorure de mercure. La masse est d'abord chauffée peu à peu jusque vers 250 degrés. On la pulvérise après refroidissement et on la chauffe alors à 300 degrés. On obtient alors une sublimation de petits cristaux ayant la composition indiquée plus haut. L'eau les décompose (Capitaine, *J. pharm.*, XXV, 549).

CHLORURE MERCUREUX, OXYDE MERCURIQUE ET CHLORURE DE PLATINE (1).

Quand on verse une dissolution de protonitrate de mercure, bien exempte d'autres sels mercuriels, dans une solution de chlorure platinique, il se produit un précipité jaune clair qui passe rapidement au brun marron. Mais si l'on opère avec ménagement, en versant peu à peu le protonitrate et en ayant soin de séparer, à chaque affusion, le précipité produit, on voit que les derniers dépôts mettent un temps de plus en plus long à brunir, jusqu'à ce qu'enfin le précipité reste à peu près jaune. La potasse, l'ammoniaque noircissent rapidement ces composés.

En opérant à chaud, le précipité est constitué par du platine métallique; il en est encore de même si l'on traite les précipités obtenus à froid par l'acide chlorhydrique.

(1) Commaille, *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 554.

La formule du composé obtenu par l'action de ces deux corps l'un sur l'autre, est la même, quel que soit le corps en excès. Elle est représentée par

$$PtCl,Hg^2Cl,2HgO,5HO.$$

BICHLORURE DE MERCURE.

Les divers procédés indiqués pour la préparation de ce corps reposent, en général, sur la double décomposition des sels mercuriques et du chlorure de sodium. Les procédés diffèrent surtout par le sel de mercure employé et par les précautions prises pour éviter la présence d'une petite quantité de calomel dans le produit obtenu.

On fait un mélange à poids égaux de sulfate mercurique et de sel marin préalablement fondu et pulvérisé; on ajoute quelquefois à ce mélange du bioxyde de manganèse, dont le rôle oxydant prévient la formation d'une petite quantité de calomel.

On peut aussi chauffer du mercure métallique dans un courant de chlore. Ce procédé direct est surtout utilisé en Angleterre.

L'action de l'acide chlorhydrique étendu et bouillant sur l'oxyde de mercure sert aussi à préparer le chlorure.

On a également employé l'action de l'acide chlorhydrique sur l'azotate mercureux. Tout d'abord, il se forme un précipité de calomel qui se redissout peu à peu; on abandonne ensuite la liqueur au refroidissement et il se dépose des cristaux de bichlorure. Quel que soit le procédé employé, il est bon de distiller le produit obtenu dans un courant d'acide chlorhydrique. On évite ainsi la transformation d'une petite partie de bichlorure en sous-chlorure.

Le bichlorure de mercure cristallise dans le système orthorhombique. L'angle du prisme est de 108 degrés. Les cristaux obtenus par sublimation sont de petits octaèdres. Ceux que l'on obtient par cristallisation des dissolutions présentent un dôme, outre les faces du prisme.

La densité du bichlorure de mercure est 5,4032 (Karsten); 5,420 (Boullay); 5,320 (H. Schiff).

Il paraît un peu plus volatil que le calomel; d'après Faraday, il se volatiliserait même à la température ordinaire. Ce fait a été contredit par Riegel (*Arch. pharm.* [2], LXI, 294).

Ses solubilités à diverses températures sont résumées dans le tableau suivant :

POIDS DE BICHLORURE DISSOUS DANS 100 PARTIES D'EAU	TEMPÉRATURES	AUTEURS
5,73	0	Poggiale.
4,3	0	Mulder.
6,57	10	Poggiale.
5,3	14	Davy.
7,39	20	Poggiale.
8,43	30	id.
9,62	40	id.
11,34	50	id.
13,86	60	id.
17,29	70	id.
24,30	80	id.
37,05	90	id.
53,96	100	id.

100 parties d'alcool en dissolvent 33 parties, et 100 parties d'éther en dissolvent 25 parties.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Le bichlorure de mercure en dissolution se dédouble en sous-chlorure et chlore, qui donne avec l'eau de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique sous l'influence de la lumière solaire. Cette décomposition ne se produit pas avec le chlorure solide, ni avec le chlorure dissous en présence de l'acide chlorhydrique ou du chlorhydrate d'ammoniaque.

Action du soufre. — Un mélange de bichlorure de mercure et de soufre donne, quand on le chauffe, du chlorure de soufre et du sulfure de mercure; cette réaction peut avoir lieu avec explosion.

Action du phosphore. — Le phosphore agit sur le bichlorure de mercure de plusieurs façons : si l'on chauffe du bichlorure de mercure dans un courant de vapeur de phosphore, il se forme du trichlorure de phosphore et du calomel. Le phosphore, chauffé dans une dissolution de bichlorure, donne du phosphure de mercure, de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique; si l'on remplace la solution aqueuse de bichlorure par une solution éthérée de ce même corps, on obtient du calomel exempt de mercure métallique.

Action de l'arsenic. — Quand on chauffe de l'arsenic et du bichlorure de mercure, il se forme du trichlorure d'arsenic, et il se sublime un corps brun qui est un arséniochlorure de mercure.

Action des métaux. — La plupart des métaux décomposent le bichlorure de mercure; tantôt ils s'emparent seulement de la moitié du chlore en le transformant en calomel; tantôt ils prennent tout le chlore et laissent le mercure, qui forme un amalgame avec la partie du métal non attaquée. C'est ainsi que l'étain donne avec le bichlorure de métal du protochlorure et du bichlorure d'étain, ainsi que du calomel; l'antimoine donne du trichlorure d'antimoine et du mercure métallique. L'argent donne du chlorure d'argent et du calomel.

L'action des divers métaux sur les dissolutions varie un peu avec leur nature : le zinc, le cadmium, le nickel précipitent rapidement tout le mercure de la solution; l'action du fer est moins rapide; celle du bismuth, du plomb et du cuivre est encore plus lente, l'antimoine est sans action. Tandis que la plupart des métaux précipitent à la fois du calomel et du mercure, le fer, le zinc et le cadmium ne précipitent que du mercure, qui s'unit avec les deux derniers métaux pour former des amalgames cristallisés.

Action de l'ammoniaque. — Une dissolution d'ammoniaque donne avec le bichlorure de mercure un précipité blanc, rappelé ici pour mémoire; c'est du chlorure de dimercurammonium : il sera étudié plus loin.

Action du phosphure d'hydrogène. — Quand on fait passer un courant de ce gaz sur du bichlorure légèrement chauffé, on obtient un sublimé jaune de phosphure de mercure avec un dégagement abondant d'acide chlorhydrique. Ce phosphure de mercure, chauffé rapidement, se dédoublerait, d'après Rose, en ses éléments.

Si l'on fait agir le phosphure d'hydrogène sur une dissolution de bichlorure de mercure, la réaction est un peu différente : il se forme du chlorophosphure de mercure.

Action de l'arséniure d'hydrogène. — Quand on fait passer un courant de ce gaz à travers une solution de bichlorure de mercure, on obtient un précipité d'un brun jaunâtre dont la composition est $Hg^3As,3HgCl$ (Rose).

Action de l'acide sulfhydrique. — L'acide sulfhydrique décompose le bichlorure de mercure en donnant le sulfure noir correspondant lorsqu'il est en excès. Quand, au contraire, c'est le bichlorure qui domine, il se forme tout d'abord un précipité jaune; celui-ci devient bientôt blanc : c'est une combinaison de sulfure et de chlorure mercuriques.

Action de l'acide sulfureux. — L'acide sulfureux transforme le bichlorure de mercure en calomel. Cette réaction est très lente à froid; elle se produit au contraire rapidement à chaud; cependant, si l'on veut transformer tout le bichlorure en protochlorure, il faut maintenir quelque temps la liqueur à l'ébullition en renouvelant souvent l'acide sulfureux.

L'acide hypophosphoreux a une réaction analogue : le bichlorure est décomposé en protochlorure si l'acide n'est pas en excès; dans le cas contraire, il se dépose du mercure métallique.

L'acide phosphoreux agit de même.

Action de l'acide sulfurique. — Cette action est très faible ; elle n'a lieu qu'à une température où le bichlorure se volatilise assez rapidement pour qu'il échappe en grande partie à cette action ; une petite portion est transformée en sulfate.

Action de l'acide chlorhydrique. — Cette action a été principalement étudiée par M. Ditte (*Comptes rendus*, XCII, 353).

Lorsqu'on dissout les chlorures de mercure dans l'acide chlorhydrique et qu'après avoir refroidi la liqueur vers — 10 degrés, on la sature par un courant de ce gaz, on obtient par refroidissement des cristaux plus ou moins nets, suivant la concentration du liquide. On les sépare de l'eau mère en les séchant sur de la porcelaine dégourdie, à l'abri de l'humidité et à une température inférieure à — 5 degrés. Ils fondent, en effet, vers — 2 degrés et se décomposent; ces cristaux, blancs, brillants et transparents, ont pour formule HgCl,HCl,7 HO.

Si, au lieu de saturer la dissolution d'acide chlorhydrique à — 10 degrés, on le fait vers + 5 degrés, en ajoutant une plus forte proportion de bichlorure, on obtient, par un refroidissement lent, vers zéro ou au-dessous si la liqueur est peu riche en chlorure, de gros cristaux très nets; ce sont des prismes volumineux, courts, transparents et incolores ; ils se décomposent à l'air et fondent dès que leur température s'élève un peu. Séchés sur de la porcelaine à l'abri de l'air humide, ils contiennent 3 HgCl,2 HCl,4 HO.

En ajoutant du chlorure à la dissolution précédente en quantité telle que des cristaux puissent se déposer au voisinage de 15 degrés, on obtient, suivant la proportion de chlorure, ou bien de grands prismes allongés, transparents et incolores, ou bien des aiguilles plus petites, mais de même forme. Ils se décomposent à l'air, blanchissent et deviennent opaques; sous l'action d'une élévation de température, ils fondent, perdent de l'eau et de l'acide, et laissent un résidu de chlorure ; leur composition correspond à la formule

4 HgCl,HCl,12 HO.

Si la dissolution a été saturée à une température comprise entre 15 et 40 degrés, elle laisse déposer par refroidissement des aiguilles longues et minces, qui, séchées à la température à laquelle elles se sont formées et sur une plaque de porcelaine, présentent l'aspect de longs prismes soyeux et brillants. Ils ne diffèrent des derniers que par l'eau qu'ils contiennent, et leur formule est 4 HgCl,HCl,9 HO. Comme les sels précédents, ils fondent sous l'action de la chaleur, puis se décomposent ; comme eux aussi, ils blanchissent et deviennent opaques au contact de l'eau, qui leur enlève de l'acide chlorhydrique et qui ensuite les dissout aisément.

Les cristaux qui se déposent d'une liqueur saturée entre 80 et 90 degrés, offrent l'aspect de l'amiante : ce sont de longues aiguilles blanches, très fines et soyeuses; quand elles se déposent vers 60 degrés, elles retiennent de l'eau, et leur analyse conduit à leur assigner la composition 6 HgCl,HCl,10 HO ; c'est

le composé indiqué par M. Berthelot comme ayant été obtenu par M. Rindell. A température plus élevée, on obtient des lamelles ou des paillettes blanches et nacrées qui renferment les mêmes proportions de chlorure et d'acide, mais qui ne paraissent plus contenir d'eau ; elles sont, du reste, très difficiles à isoler de la liqueur dans laquelle elles se forment et qui se prend en masse par refroidissement.

Ces diverses combinaisons ne correspondent pas en général à des séries de sels : ainsi le bichlorure de mercure forme, avec les chlorures métalliques, un certain nombre de combinaisons, mais elles répondent plutôt à la formule

$$2HgCl,MCl + Aq.$$

dont l'acide correspondant n'a pas été obtenu. Il existe des sels de la série $HgCl,MCl+Aq$.

On connaît aussi des sels appartenant à des séries dont l'acide n'est pas connu, comme $CaCl,5HgCl$ et $MgCl,3HgCl$.

Action des alcalis. — Quand on verse peu à peu un alcali soluble dans une dissolution de bichlorure de mercure, il se forme un précipité de couleur variable allant du jaune au noir, surtout quand on chauffe la liqueur. Cela tient à ce qu'il se forme des oxychlorures de composition variable avec les proportions de chlorure soluble et d'alcali employé. Si l'alcali est en excès, tous les oxychlorures sont détruits, et l'on obtient le précipité bien connu d'oxyde jaune de mercure.

La présence d'un grand excès de sel marin empêche la production de ces composés intermédiaires. L'addition d'un alcali dans une telle solution ne détermine pas instantanément de précipité, même quand l'alcali est en excès ; l'oxyde de mercure se dépose seulement après quelques instants avec une apparence cristalline, comme il arrive pour le phosphate ammoniaco-magnésien et d'autres corps, dont la précipitation est successive et plus ou moins lente. Mais à tous les instants de sa précipitation, l'oxyde apparaît avec ses caractères définitifs.

Cet oxyde cristallin, transparent au microscope, est plus dense que l'oxyde ordinairement obtenu par précipitation. Il est jaune quand on le prépare en liqueurs froides ; mais, si l'on précipite à l'ébullition, il a une couleur rouge voisine de celle de l'oxyde obtenu par la calcination de l'azotate. Comme ce dernier, l'oxyde rouge précipité et cristallin est inattaquable par le chlore sec ; l'oxyde jaune cristallin s'attaque un peu par le chlore, mais bien plus lentement que l'oxyde ordinaire amorphe (Debray, *Comptes rendus*, XCIV, 1222).

Quand on chauffe un mélange de bichlorure de mercure avec de la potasse, il se dégage de l'oxygène et des vapeurs de mercure : il se forme en même temps du chlorure de potassium.

Certaines substances organiques empêchent cette précipitation, ou la modifient.

Les carbonates et les bicarbonates alcalins jouent un rôle analogue.

(Voyez aussi, pour l'action des alcalis sur le bichlorure de mercure, les *Oxychlorures de mercure.*)

Action des sulfures. — Les sulfures de zinc, de cadmium, de fer, d'étain, d'antimoine et de cuivre, récemment précipités, transforment le bichlorure de mercure dissous dans l'eau en sulfochlorure $2HgS,HgCl$.

Action du protochlorure d'étain. — Ce corps réduit le bichlorure à l'état de calomel ou même de mercure métallique, lorsqu'on emploie un excès de chlorure d'étain. Cette réaction est très sensible et permet de reconnaître la présence de 1/20000 de mercure dans une liqueur.

Chlorure mercurique et pentachlorure de phosphore (Baudrimont, *Ann. de chim. et de phys.*, 4e série, t. II). — Le mereure est difficilement attaqué par le pentachlorure de phosphore ; cependant ce dernier le transforme peu à peu en protochlorure et en bichlorure de mercure, qui ne paraissent pas d'abord former de sel double à cause de la lenteur de la réaction.

Cependant le bichlorure de mercure peut se combiner à PCl^5 par voie directe. Quant au calomel, quand on le traite par PCl^5, il est changé en un sel de bichlorure de phosphore :

$$7(PCl^3) + 6(Hg^2Cl) = 4[PCl^5,3(HgCl)] + 3(PCl^3).$$

La préparation du chlorophosphate mercurique est assez difficile, au moins pour l'avoir pur et cristallisé.

Il faut chauffer ensemble, au bain d'huile et dans une cornue, 1 équivalent de PCl^5 avec 3 équivalents de bichlorure de mercure. On voit se sublimer d'abord un peu de PCl^5 qu'on fait retomber dans la cornue ; puis, quand la combinaison est en partie accomplie, on maintient la température entre 200 et 220 degrés. Alors de belles aiguilles nacrées se condensent dans le dôme de la cornue. On les enlève de temps en temps après avoir laissé refroidir l'appareil, qu'on chauffe ensuite de nouveau. C'est en répétant plusieurs fois cette opération qu'on peut obtenir une certaine quantité de ce produit à l'état de pureté.

Lorsqu'on chauffe plus fortement ce sel, il paraît se décomposer, surtout à feu nu, en PCl^5, qui devient libre, et en bichlorure de mercure, qui distille.

Le chlorophosphate mercurique est en beaux cristaux blancs aiguillés, nacrés, fumant à l'air, qui les rend opaques. L'eau décompose instantanément cette substance en la dissolvant (on sait que le bichlorure de mercure, seul, est peu soluble dans l'eau). La liqueur présente alors les caractères des sels de bioxyde de mercure, alors même qu'on aurait employé le calomel à la préparation précédente.

Le chlorophosphate mercurique est très fusible et volatil.

Action de divers composés organiques. — Un certain nombre de substances organiques réduisent le bichlorure à l'état de protochlorure. Les formiates alcalins, le tartrate de potasse, l'acide oxalique, l'oxalate d'ammoniaque, l'émé-

tique, le sucre, la gomme arabique et bien d'autres déterminent cette réaction. La lumière et la chaleur jouent un rôle souvent important dans ces réductions.

L'albumine précipite le bichlorure de mercure de ses solutions, et forme avec lui un composé insoluble, dans lequel les propriétés corrosives du sublimé sont détruites, ce qui a fait proposer le blanc d'œuf comme antidote de ce poison.

Ce composé a été regardé par quelques auteurs comme une combinaison de protochlorure de mercure et d'albumine altérée.

D'après Lassaigne (*Comptes rendus*, II, 594), l'albumine et la fibrine s'unissent au bichlorure de mercure sans le décomposer, et forment avec lui des composés insolubles hydratés, solubles dans les solutions des chlorures, bromures et iodures des métaux alcalins; les composés d'albumine et de bichlorure de mercure sont unis dans le rapport de 10 atomes du premier contre 1 atome du second, ou sur 100 parties, de 93,55 d'albumine, et 6,45 de bichlorure de mercure.

Ce composé est soluble dans l'eau salée.

C'est à la formation de composés analogues qu'est dû l'emploi du sublimé, pour la conservation de certaines pièces anatomiques; il s'établit entre le tissu organique et le bichlorure de mercure une véritable combinaison imputrescible, analogue à celles produites avec l'albumine et la fibrine.

THERMOCHIMIE.

Le chlorure mercurique est formé depuis le mercure gazeux et le chlore avec un dégagement de chaleur de $+ 39^{Cal},1$ et depuis le mercure liquide avec un dégagement de $+ 31^{Cal},4$. Sa chaleur de dissolution est de $- 1^{Cal},5$.

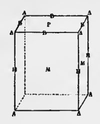
ÉTAT NATUREL. — MERCURE CHLORURÉ.

Le mercure chloruré forme des croûtes sur la surface de minerais de fer oxydé brun; quelquefois aussi il tapisse les cavités de ces mêmes minerais, qui existent dans certaines mines de mercure, notamment à Atmaden en Espagne, et à Moschel-Landsberg dans le Palatinat. Au milieu de ces espèces d'enduits, toujours peu épais, on voit disséminés des cristaux ordinairement trop imparfaits pour qu'on en apprécie la forme, mais quelquefois cependant assez nets pour être mesurés. Ces cristaux, en général fort petits, dérivent d'un prisme droit à bases carrées (fig. 12), dans lequel la hauteur est au côté comme les nombres 1 : 2,48.

Leur forme générale, entièrement analogue à celle de certains cristaux de zircon, est tronquée sur chacune de ses arêtes, par des modifications tangentes h^1 (fig. 12) qui conduisent à un second prisme à base carrée et surmonté d'un pointement à quatre faces b^1, placé sur les arêtes de la base. Ces cristaux sont

très éclatants quand leur surface n'a pas été altérée, ils sont transparents ou au moins fortement translucides.

Le mercure chloruré est d'un gris de perle; dans la cassure, l'éclat en est adamantin, ses surfaces sont souvent ternes. Sa cassure est conchoïdale, il est



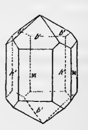


Fig. 12.

très tendre et reçoit l'empreinte de l'ongle, on le coupe comme un morceau de cire. Sa pesanteur spécifique est 6,482; exposé au chalumeau, il se volatilise complètement; mélangé avec de la soude et chauffé dans le tube d'essai, il donne du mercure.

ANGLES PRINCIPAUX.

P sur M........	= 90°
P sur h^1........	= 90°
P sur b^1........	= 112°
P sur b^3........	= 140° 29′
P sur a^6........	= 144° 45′
M sur M........	= 90°
M sur h^1........	= 135°
M sur b^1........	= 158°
M sur b^2........	= 129° 32′
h sur a^6........	= 120° 16′

COMBINAISON DU BICHLORURE DE MERCURE AVEC L'ÉTHER SULFHYDRIQUE ÉTHYLIQUE ($C^4H^5S,HgCl$).

Si à une solution aqueuse de bichlorure de mercure, on ajoute quelques gouttes d'éther sulfhydrique, ou ses dissolutions alcooliques et éthérées, ou bien l'eau avec laquelle on lave cet éther, il se dépose par l'agitation de nombreuses aiguilles cristallines fines, entrelacées.

Chauffé au bain d'eau ou au bain d'huile, ce corps commence à fondre à 82 degrés; il est en pleine fusion à 90 degrés : c'est alors un liquide assez fluide, incolore, transparent, qui se prend, par refroidissement, en cristaux aiguillés rayonnant autour de divers centres. Si, après l'avoir fondu dans un bain d'huile, on élève sa température, il commence à se volatiliser à 110 degrés. A 145 degrés il s'altère, le liquide devient de plus en plus visqueux et brunit; à 200 degrés il est noirâtre.

Ces cristaux appartiennent au prisme clinorhombique (angle du prisme : 77°12′). On a obtenu une combinaison analogue avec l'éther correspondant de la série méthylique (Loir, *Ann. de chim. et de phys.*, t. XXXIX, p. 441).

CHLORURES DOUBLES.

Le bichlorure de mercure se combine avec un grand nombre de chlorures. Il joue dans ces combinaisons le rôle de chlorure acide, aussi a-t-on quelquefois appelé ces corps des chloromercurates. L'existence de chlorures acides (chlorhydrates de chlorure de mercure) est conforme à cette façon d'envisager ces combinaisons.

CHLORURES DOUBLES DE MERCURE ET D'AMMONIUM.

On connaît deux combinaisons de ce genre ; elles ont pour formules $AzH^4Cl,HgCl,HO$ et $AzH^4Cl,2\,HgCl,HO$.

Chlorure $AzH^4Cl,HgCl$. — On obtient ce composé en préparant deux solutions contenant des poids égaux de bichlorure de mercure et de chlorhydrate d'ammoniaque. Ces deux solutions mélangées et convenablement évaporées sont abandonnées à un refroidissement lent; tout d'abord il se dépose des cristaux cubiques de chlorhydrate d'ammoniaque, puis des prismes, d'aspect très différent des précédents, qui constituent le chlorure double. On purifie ce corps par une nouvelle cristallisation. Quelquefois on emploie le chlorure de mercure en proportion plus considérable. On met 1 équivalent de chacun des deux chlorures (Soubeiran, *J. pharm.*, XII, 184).

Ce chlorure cristallise en prismes orthorhombiques. Il perd son eau à 100 degrés. Il est à peu près inaltérable à l'air. 100 parties de ce sel se dissolvent dans 66 parties d'eau à 10 degrés.

Chlorure $AzH^4Cl,2HgCl$. — On peut l'obtenir par la voie sèche ou par la voie humide; il est plus pur quand il est préparé par ce second procédé.

1° *Par la voie sèche.* — On fait un mélange intime de $53^{gr},5$ de chlorhydrate d'ammoniaque (1 équivalent) avec 271 grammes de bichlorure de mercure (2 équivalents); on le chauffe et la matière qui se sublime est le chlorure double. La température de volatilisation de ce corps est plus élevée que celles qui correspondent aux deux chlorures dont il est formé. Mais à cette température il est dissocié, aussi la masse obtenue contient-elle du calomel et de l'acide chlorhydrique. Le chlorure ainsi formé est anhydre.

2° *Par la voie humide.* — On dissout le mélange dont nous avons parlé de 2 équivalents de chlorure de mercure et de 1 équivalent de chlorhydrate d'ammoniaque et la dissolution est évaporée, puis mise à refroidir lentement. On obtient ainsi des cristaux tantôt anhydres et tantôt contenant 1 équivalent d'eau.

On n'a pas pu préciser les conditions qui présidaient à la formation de ces deux espèces de cristaux. Les cristaux anhydres sont de petits rhomboèdres; les cristaux hydratés forment de longues aiguilles ayant la même forme que le sel de potasse correspondant.

CHLORURES DOUBLES DE MERCURE ET DE POTASSIUM.

Ces deux chlorures se combinent en présence de l'eau en diverses proportions; on connaît les trois composés suivants, dont voici les formules :

$$KCl,HgCl,HO,$$
$$KCl,2\,HgCl,2\,HO,$$
$$KCl,4\,HgCl,4\,HO.$$

Ces sels existent aussi à l'état anhydre.

Chlorure KCl,HgCl,HO. — Ce composé peut s'obtenir en traitant une dissolution de chlorure de potassium par une solution de bichlorure de mercure en excès; un pareil mélange laisse déposer, quand on y ajoute un peu d'alcool, de petites aiguilles soyeuses de ce chlorure double (Liebig, *Schw.*, XLIX, 252). On l'obtient aussi, d'après Davy, en faisant dissoudre dans une solution tiède de chlorure de potassium (1 partie de chlorure pour 3 d'eau), du bichlorure de mercure; il s'en dissout un peu plus d'une partie. Si on laisse refroidir ensuite la liqueur vers 10 degrés, elle se prend presque complètement en une masse formée de petites aiguilles enchevêtrées. Bonsdorff prépare ce chlorure double en partant du composé suivant : KCl,2HgCl,2HO. Celui-ci étant dissous dans de l'eau, on y ajoute autant de chlorure de potassium qu'il en contenait déjà; le mélange est alors abandonné à lui-même et il se dépose par évaporation de petites aiguilles de ce sel (Bonsdorff, *Pogg.*, XVII, 123).

Ce corps cristallise dans le système du prisme orthorhombique. Les principales faces observées sont celles des prismes *m* et *p* et les biseaux $b^{1/2}$. L'angle du prisme est de 108° 56′; l'angle des faces *m* et $b^{1/2}$ est de 143° 8′ (Rammelsberg, *Pogg.*, XC, 33). L'angle du prisme serait de 110 degrés, d'après Bonsdorff (*Pogg.*, XVII, 123).

Ce sel est facilement soluble dans l'eau; il l'est à peine dans l'alcool. La chaleur de dissolution de ce sel est de $-\,8^{Cal},2$.

On peut déshydrater ce corps et l'obtenir anhydre.

Chlorure KCl,2HgCl,2HO. —Lorsque l'on dissout du bichlorure de mercure dans de l'acide chlorhydrique concentré et froid et que l'on sature cet acide par de la potasse, il se sépare des cristaux que l'on purifie par cristallisation et qui ont la composition indiquée (Boullay, *Ann. chim. phys.* [2], XXXIV, 344). On peut aussi mettre à digérer du bichlorure de mercure avec une solution saturée à froid et maintenue à 30 degrés de chlorure de potassium; on doit s'arranger pour ajouter de l'eau au fur et à mesure, afin que la concentration n'augmente pas. On filtre ensuite à chaud et on laisse refroidir.

Il se dépose tout d'abord des cristaux plus riches en sel mercuriel ($KCl,4HgCl,4HO$) ; on les sépare par décantation et l'on obtient par évaporation à l'air libre de petites aiguilles répondant à la formule $KCl,2HgCl,2HO$.

Ces cristaux sont solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Ils perdent leur eau assez facilement.

Chlorure $KCl,4HgCl,4HO$. — Ce chlorure double se forme, comme on l'a vu antérieurement, dans la préparation du composé précédent; il se forme en bien plus grande abondance lorsque l'on opère entre 50 et 60 degrés. Ce composé s'obtient aussi comme le précédent par le procédé de Boullay (voy. plus haut), en employant l'acide chlorhydrique bouillant au lieu de l'acide chlorhydrique froid.

Ce corps s'obtient sous forme de petites aiguilles consistant en prismes orthorhombiques d'un angle de 112 degrés. Ce sel perd très facilement son eau d'hydratation; il se dissout facilement dans l'eau, surtout à chaud, et il se dépose de ses solutions entre 15 et 18 degrés. Il paraît exister, d'après Bonsdorff, une grande différence entre la solubilité de ce sel à diverses températures.

CHLORURES DOUBLES DE SODIUM ET DE MERCURE.

On connaît une combinaison de ces deux chlorures. Pour l'obtenir, on laisse s'évaporer spontanément à l'air une dissolution de bichlorure de mercure et de chlorure de sodium. Cette dissolution est faite en agitant à froid une dissolution saturée de sel marin avec du bichlorure de mercure jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus de ce dernier sel. On obtient ainsi de petites aiguilles à 6 pans, un peu confuses. Leur formule est $NaCl,2HgCl,3HO$.

A 100 degrés, elles fondent dans leur eau de cristallisation et, en continuant à chauffer, on peut les déshydrater ; mais elles perdent toujours en même temps une certaine quantité de bichlorure de mercure. Ces cristaux sont assez solubles dans l'eau; quand on traite leur solution par l'éther, ce liquide en dissout un peu, environ 4 grammes par litre, sans les décomposer en chlorure de sodium et chlorure de mercure (Bonsdorff, *Pogg.*, XVII, 123 ; Schindler, *Répert.*, XXXVI, 240; Lassaigne, *Ann. de chim. et de phys.*, LXIV, 104).

CHLORURE DOUBLE DE LITHIUM ET DE MERCURE.

D'après Bonsdorff *(loc. cit.)*, il existerait deux combinaisons de ces deux chlorures, l'une inaltérable à l'air, cristallisée en aiguilles ; l'autre serait déliquescente.

CHLORURE DOUBLE DE BARYUM ET DE MERCURE.

Bonsdorff a obtenu une combinaison de ces deux chlorures, en traitant du bichlorure de mercure par une solution saturée de chlorure de baryum qui dis-

sout environ deux fois plus de chlorure mercurique qu'elle ne contient de chlorure de baryum. Cette solution donne par l'évaporation spontanée, d'abord des cristaux de bichlorure de mercure, puis de petites lamelles constituées par le sel double. La formule de ce corps est BaCl,2HgCl,2HO. Ces cristaux perdent leur eau dans l'air sec; ils paraissent appartenir au système du prisme clinorhombique (angle du prisme : 95 degrés) (Davy, *Phil. Trans.*, 1822, 364; Bonsdorff, *Pogg.*, XVII, 130).

CHLORURE DOUBLE DE STRONTIUM ET DE MERCURE.

Ce sel s'obtient comme les précédents, ce sont des aiguilles inaltérables à l'air, elles sont très solubles dans l'eau (Bonsdorff).

CHLORURES DOUBLES DE CALCIUM ET DE MERCURE.

On connaît deux combinaisons formées par ces deux chlorures : l'une a pour formule CaCl,2HgCl,6HO; l'autre, CaCl,5HgCl,8HO. Toutes deux s'obtiennent par l'évaporation spontanée d'une solution saturée des deux chlorures. Si l'on opère cette saturation à chaud, les premiers cristaux qui se déposent, contiennent 5 équivalents de chlorure de mercure pour 1 de chlorure de calcium; l'autre combinaison se dépose ensuite à une température plus basse.

Le chlorure CaCl,2HgCl,6HO se présente sous forme de prismes aplatis en lamelles. Angle du prisme : 110 degrés. Ce corps est efflorescent dans l'air sec, déliquescent dans l'air humide.

Le chlorure CaCl,5HgCl,8HO paraît cristalliser en octaèdres réguliers; ils sont assez inaltérables à l'air, l'eau les décompose, le chlorure de mercure se sépare (Bonsdorff, *loc. cit.*).

CHLORURES DOUBLES DE MAGNÉSIUM ET DE MERCURE.

Il existe deux combinaisons de ce genre; elles ont pour formules MgCl,HgCl,6HO et MgCl,3HgCl,5HO. Ces corps se préparent comme les précédents; une solution concentrée de chlorure de magnésium est mise en contact avec du bichlorure de mercure qui s'y dissout en grande quantité. Cette liqueur, par évaporation spontanée, donne deux espèces de cristaux. Les cristaux MgCl,3HgCl,5HO se déposent les premiers; ce sont des lamelles rhombiques analogues au gypse. Ils sont inaltérables à l'air au-dessous de 60 degrés. Quand on les traite par l'eau, il se forme tout d'abord un trouble blanchâtre, mais il disparaît bientôt et tout se dissout.

Les cristaux MgCl,HgCl,6HO se déposent ensuite; ce sont aussi de petites lamelles rhombiques (Davy, Bonsdorff, *loc. cit.*).

CHLORURE DOUBLE DE CÉRIUM ET DE MERCURE.

Il cristallise en cubes; il est inaltérable à l'air (Bonsdorff).

CHLORURE DOUBLE D'YTTIUM ET DE MERCURE.

Il cristallise en cubes, il paraît déliquescent (Bonsdorff).

CHLORURE DOUBLE DE GLUCINIUM ET DE MERCURE.

Il cristallise en prismes orthorhombiques (Bonsdorff).

CHLORURE DOUBLE DE ZINC ET DE MERCURE.

Le chlorure de zinc en solution concentrée dissout le chlorure de mercure et laisse déposer par évaporation, d'abord de beaux cristaux de bichlorure de mercure, puis des aiguilles déliquescentes; elles constituent un chlorure double de zinc et de mercure (Bonsdorff).

CHLORURE DOUBLE DE FER ET DE MERCURE.

On le prépare en traitant du bichlorure de mercure par une solution de protochlorure de fer, qui le dissout facilement. Par évaporation dans le vide on obtient des prismes jaunes ayant une composition représentée par la formule

$$FeCl,HgCl,4\,HO$$

(Bonsdorff).

CHLORURE DOUBLE DE COBALT ET DE MERCURE.

Ce composé s'obtient comme les précédents; par évaporation de petits prismes déliquescents se déposent; ils sont isomorphes des composés correspondants du fer et du manganèse (Bonsdorff).

CHLORURE DOUBLE DE NICKEL ET DE MERCURE.

La solution de bichlorure de mercure dans le chlorure de nickel donne par évaporation d'abord des octaèdres réguliers, puis des aiguilles clinorhombiques déliquescentes (Bonsdorff).

CHLORURE DOUBLE DE CUIVRE ET DE MERCURE.

Petites aiguilles inaltérables à l'air, obtenues comme les composés précédents.

CHLORURE TRIPLE DE CUIVRE, DE POTASSIUM ET DE MERCURE.

Quand on ajoute du chlorure de cuivre à une solution étendue de chlorure double de potassium et de mercure HgCl,KCl ou 2 HgCl,KCl, on obtient par évaporation des cristaux vert-émeraude appartenant au système orthorhombique. L'air humide les décompose. Ces cristaux ont pour composition 3 (KCl,HgCl) + CuCl + 2 HO (Bonsdorff, *Pogg.*, XXXIII, 81).

CYANURE ET BICHLORURE DE MERCURE.

Le cyanure et le bichlorure de mercure se combinent par la dissolution.

Pour obtenir cette combinaison, on dissout dans l'eau 1 équivalent de cyanure de mercure et 1 équivalent de bichlorure, et l'on évapore la liqueur filtrée à une chaleur douce. Par le refroidissement, il se forme des cristaux qui sont des pyramides quadrangulaires, demi-transparentes, inaltérables à l'air et solubles dans l'eau.

La solution de ce sel double précipite par l'azotate d'argent; le dépôt est entièrement formé de chlorure d'argent.

Le carbonate de potasse précipite la solution en jaune, sans donner lieu à un dégagement de gaz, mais de l'acide cyanhydrique est mis en liberté.

BICHLORURE DE MERCURE ET BICHROMATE DE POTASSE.

Le bichlorure de mercure n'est pas précipité par le bichromate de potasse, quelle que soit la concentration des deux solutions salines ; mais, si l'on fait un mélange des deux sels dans la proportion d'un équivalent de chacun, et que l'on dissolve à chaud, on obtient, par le refroidissement de la liqueur, une cristallisation très abondante d'un beau composé rouge, dur et assez friable. Le sel peut être repris par l'eau et cristalliser de nouveau sans décomposition.

Les cristaux se groupent ordinairement en étoiles et présentent isolément la forme d'un prisme droit rhomboïdal (Millon, *Ann. chim. phys.* [3], XVIII, 388).

BICHLORURE DE MERCURE ET BICHROMATE D'AMMONIAQUE.

Ces deux corps se combinent entre eux lorsqu'on mélange leurs deux solutions et qu'on laisse refroidir la liqueur suffisamment concentrée ; il se dépose

alors des prismes à 6 pans, dont la composition est représentée par la formule $HgCl,AzH^4O,HO,2\,CrO^3$ (Richmond et Abel, *Chem. Soc. qu.* J., III, 202). D'après Zepharovich (*Wien. Akad. Ber.*, XXXIX, 17), les cristaux appartiennent au système du prisme orthorombique.

Rapport des axes :

$$a : b : c = 0{,}5087 : 0{,}6462 : 1.$$

L'eau mère laisse déposer ensuite de petites aiguilles rouges contenant 3 équivalents de bichromate pour 1 de chlorure de mercure.

BICHLORURE DE MERCURE ET SULFITE D'AMMONIAQUE.

Ce composé a pour formule $AzH^4O,SO^2,HgCl$. On l'obtient par le mélange des deux solutions. Ce sont des paillettes nacrées que l'eau décompose en donnant du sulfate d'ammoniaque et du calomel.

CHLORURE DE MERCURE ET ACÉTATE DE CUIVRE.

Ce composé a pour formule $C^4H^3CuO^4,CuO,HgCl$. On l'obtient en évaporan une solution de bichlorure de mercure et d'acétate neutre de cuivre ; de l'acide acétique est mis en liberté et il se forme une combinaison de bichlorure de mercure et d'acétate basique de cuivre. Ce sont des cristaux bleus à peu près insolubles dans l'eau froide (Woehler).

I. — ACTION DU BICHLORURE SUR LE BIOXYDE DE MERCURE EN PRÉSENCE DE L'EAU.

A. **Oxyde rouge de mercure** (1). — 1° *Action à chaud.* — Parmi les produits nombreux qui se forment dans cette circonstance, on a pu en distinguer deux : l'un dont la solubilité dans l'eau et la faible altérabilité dans l'alcool permettent la séparation d'avec les autres chloromercurates, presque insolubles, formés simultanément, et d'avec le bichlorure de mercure qui s'est déposé aussi de la solution bouillante.

Ce chloromercurate, blanc jaunâtre, cristallin, se représente par la formule

$$2\,HgCl,HgO.$$

Sa forme est celle d'un prisme oblique à base rhombe, tronqué sur deux arêtes verticales. L'autre est un corps noir à paillettes brillantes, décrit, pour la pre-

(1) Roucher, *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XXVII, p. 353.

mière fois, par M. Taulow, comme résultat de l'action du chlore aqueux sur l'oxyde rouge de mercure. C'est le chloromercurate bimercurique

$$HgCl, 2HgO;$$

il se forme toutes les fois que l'on fait bouillir le bioxyde avec un excès de liqueur mercurielle.

2° *Action à froid.* — A froid, l'action de la solution aqueuse de bichlorure sur le bioxyde n'est ni moins rapide, ni moins complète qu'à une température plus élevée. C'est au point qu'en agitant la solution avec un excès d'oxyde et en filtrant immédiatement, on reconnaît que le bichlorure a été enlevé presque instantanément à son dissolvant, et que l'eau séparée de la matière solide, ne contient plus que des traces insignifiantes de métal. Quant aux changements éprouvés par l'oxyde, ils varient suivant la proportion des deux corps employés dans l'expérience.

Première disposition (*Bichlorure de mercure en excès*). — Lorque la solution mercurielle est en grand excès, dans la proportion d'environ 35 parties de liqueur pour 1 partie d'oxyde, ce dernier brunit rapidement, et au bout de vingt-quatre heures il s'est transformé en chloromercurate bimercurique à paillettes noires. Sa formule est

$$HgCl,2HgO.$$

Outre ce produit noir, on retrouve en dissolution dans la liqueur qui a séjourné sur l'oxyde, une petite quantité de chloromercurate bimercurique soluble, qui cristallise en gros cristaux quand on abandonne le liquide à une température un peu basse.

Deuxième disposition (*Bioxyde rouge en excès*). — L'oxyde rouge en excès environ dans la proportion de 2 à 3 parties de solution mercurielle pour 1 partie d'oxyde), aussitôt après son contact avec la liqueur, augmente beaucoup de volume et devient floconneux, de manière à ne se déposer que lentement au fond du vase ; en même temps sa teinte pâlit et il tourne au jaune clair. Si l'on renouvelle la solution de bichlorure souvent, à intervalles rapprochés et en agitant le flacon pour empêcher l'agglutination facile des particules d'oxyde, celui-ci jaunit de plus en plus jusqu'à une certaine limite, au delà de laquelle la teinte ne change plus par le renouvellement du liquide. On arrive ainsi à une transformation complète de l'oxyde en une poudre jaune-serin très fine, s'offrant au microscope sous l'aspect de petites lamelles rhomboïdales très étroites et très allongées, beaucoup moins volumineuses que celles de l'oxyde rouge de mercure et aussi d'un jaune beaucoup plus clair.

L'eau froide n'altère pas ce nouveau corps ; la potasse en sépare de l'oxyde rouge non attaquable par l'acide oxalique ni par la solution alcoolique de bichlo-

rure. Calciné après une longue dessiccation dans le vide, il fournit d'abord une notable proportion d'eau, qui commence à s'en échapper vers 120 degrés, et qui ne se perd en entier que vers 130 degrés, au bout d'un temps assez long ; à une température plus élevée, il s'échappe du bichlorure, et de l'oxyde reste comme résidu. L'eau que contient ce composé résiste à une dessiccation dans le vide, prolongée pendant un mois, au-dessus de l'acide sulfurique ; on doit donc la considérer comme un véritable hydrate. Sa formule est

$$HgCl,6HgO,HO.$$

Troisième disposition (*Proportions d'oxyde et de bichlorure intermédiaires aux précédentes*). —Lorsque la liqueur n'est pas en très grand excès par rapport à l'oxyde, ou bien quand l'oxyde n'est point en grand excès par rapport à la liqueur, on n'arrive ni au chloromercurate bimercurique, ni au chloromercurate hexamercurique hydraté qui vient d'être décrit. Dans ce cas, on obtient des mélanges de produits brun clair et brun foncé, toujours en paillettes, auxquelles sont encore mêlées des aiguilles ou des paillettes noires lorsque la proportion d'oxyde a été un peu forte.

Quand on ne s'éloigne pas beaucoup des proportions qui conduisent au chloromercurate hexamercurique hydraté en employant, par exemple, pour 19 grammes d'oxyde, 30 à 40 centimètres cubes de liqueur, que l'on renouvelle à plusieurs reprises en décantant chaque fois le liquide qui a été en contact avec l'oxyde, on obtient le plus souvent un produit brun clair, dans lequel le microscope ne décèle aucune partie d'oxyde libre, toujours reconnaissable s'il en existait. Ce composé a pour formule

$$HgCl,6HgO.$$

Quatrième disposition (*Bichlorure et bioxyde en excès sous l'influence d'un frottement continu et énergique*). — En triturant continuellement et avec soin, dans un mortier, 25 à 30 grammes de bioxyde de mercure rouge sur lequel on verse en le renouvelant souvent et à intervalles très courts, un volume de 15 à 20 centimètres cubes de solution mercurielle, on voit l'oxyde devenir d'abord floconneux, puis jaune, comme dans la préparation du chloromercurate hexamercurique hydraté ; mais en très peu de temps, la masse prend une teinte olivâtre, qui se prononce de plus en plus par la trituration. En continuant plus longtemps, le jaune finit par disparaître de cette teinte olivâtre, et tout l'oxyde se trouve changé en un corps pulvérulent, très fin, d'un noir des plus foncés, mais sans brillant. Ce dernier terme arrive lorsque la liqueur a été renouvelée à dix ou douze reprises sur l'oxyde. Alors le produit a une constitution fixe, ce que l'on reconnaît à ce que de nouveaux traitements par la solution de bichlorure ne changent rien ni à son aspect, ni à sa constitution.

Ce nouveau corps, tant qu'il est mélangé d'oxyde intact ou de produit jaune non transformé, s'altère au contact de l'eau et se change en paillettes brunes qui s'agglutinent quand on abandonne le tout au repos. L'altération par l'eau est assez prompte pour faire varier les résultats de la préparation quand on laisse

l'oxyde, déjà modifié par la première addition de liqueur mercurielle, en présence de cette dernière, dépouillée de son bichlorure. C'est pourquoi le renouvellement de la solution concentrée doit être fréquemment répété dans les premiers instants de la préparation ; c'est pourquoi aussi le produit, une fois formé, doit être promptement lavé à l'alcool. Sa composition est représentée par la formule

$$HgCl,4\,HgO.$$

B. **Oxyde jaune de mercure.** — 1° *Action à chaud.* — L'oxyde jaune est attaqué en très peu de temps par la solution mercurielle bouillante. Il se convertit presque complètement en chloromercurate bimercurique noir cristallin, qui est accompagné d'une proportion toujours insignifiante d'un produit blanc sale. Ce produit n'a pu être recueilli en quantité suffisante, ni séparé assez nettement du chloromercurate noir pour être soumis à l'analyse.

Lorsque l'ébullition n'a pas été assez prolongée pour que l'action soit complète, le produit noir est accompagné d'une très petite quantité d'une poudre jaune-serin très vif, que sa légèreté permet de séparer facilement du premier corps par simple lévigation. Cette poudre n'est autre chose qu'un chloromercurate trimercurique

$$HgCl,3\,HgO,$$

à base d'oxyde jaune, et qui retient par interposition un peu de bichlorure.

2° *Action à froid.* — L'oxyde jaune ne change pas d'aspect, après un temps assez long, par son contact avec le bichlorure de mercure à froid ; mais lavé et séché après y avoir séjourné quelques heures, il se trouve avoir fixé une quantité très considérable de bichlorure. Comme dans ce cas le produit de transformation de l'oxyde se confond avec ce dernier, on n'a pu opérer qu'avec un excès de bichlorure. Ce produit varie du reste de composition avec la durée du contact.

En versant un grand excès de liqueur mercurielle sur l'oxyde, et en renouvelant même le liquide à plusieurs reprises, dans le but d'arriver à un terme d'action bien précis, on fixe sur l'oxyde une quantité de bichlorure qui correspond à 6 équivalents du premier pour 1 équivalent du second :

$$HgCl,6\,HgO.$$

II. — ACTION DU BICHLORURE SUR LE BIOXYDE DE MERCURE EN PRÉSENCE DE L'ALCOOL.

A. **Oxyde rouge de mercure.** — 1° *Action à chaud.* — On peut faire bouillir l'oxyde rouge pendant plus d'une heure avec du bichlorure de mercure en solution dans l'alcool sans qu'il change d'aspect ; à la longue cependant l'attaque a lieu, mais à partir même du moment où elle commence, elle ne s'opère que très

difficilement. En continuant cependant, on finit par convertir complètement l'oxyde en chloromercurate noir cristallin (HgCl,2 HgO) quelquefois mélangé de traces d'un produit blanc jaunâtre, qui n'a pu être analysé à cause de la difficulté que l'on éprouve à s'en procurer une quantité notable, et à le séparer du corps noir auquel il est mêlé. Toutefois son aspect cristallin et la forme de ses cristaux portent à le considérer comme du bichloromercurate mercurique (2 HgCl,HgO).

2° *Action à froid.* — *Première disposition* (*Bichlorure en excès*). — Dans le premier temps de contact, l'oxyde ne change point d'aspect, mais à la longue il se convertit en chloromercurate bimercurique noir mélangé d'une petite portion de chloromercurate trimercurique jaune.

Deuxième disposition (*Bioxyde en excès*). — Le bioxyde rouge de mercure n'est pas modifié directement par une petite quantité de solution alcoolique de bichlorure. Il conserve d'abord son aspect et ne fixe pas de bichlorure; mais au bout de quelques jours de contact, dans un flacon bien bouché, on aperçoit sur les parois du flacon de petits cristaux brillants et transparents, qui se forment et croissent avec une grande lenteur. Il faut plusieurs mois pour en obtenir ainsi quelques centigrammes; encore sont-ils toujours mélangés intimement à des produits confus résultant d'une altération incomplète et mal définie du bioxyde; quoiqu'ils n'aient pu être analysés par ces deux motifs, leur aspect et leur forme les font suffisamment reconnaître pour du bichloromercurate mercurique.

Troisième disposition. — Quand la solution de bichlorure et l'oxyde sont dans des proportions intermédiaires aux deux précédentes, on retombe sur des réactions toujours très lentes, mais analogues à celles que l'on obtient bien plus rapidement avec les deux corps en présence de l'eau. On arrive à des produits bruns de teintes diverses et d'une constitution trop variable pour être saisie par l'analyse.

B. **Oxyde jaune de mercure.** — 1° *Action à chaud.* — La solution alcoolique de bichlorure transforme l'oxyde jaune en chloromercurate bimercurique noir; mais, après une ébullition assez soutenue, le produit est mêlé d'une poudre jaune-serin très légère.

2° *Action à froid.* — A froid, si prolongé que soit le contact des deux corps, l'oxyde jaune ne change pas d'aspect, mais il fixe sur lui 3 équivalents de bichlorure.

En résumant les principaux faits qui viennent d'être passés en revue, on peut dire :

1° Que l'action du bichlorure sur le bioxyde de mercure est toujours la même à chaud, quelle que soit la modification sous laquelle se trouve le bioxyde et quel que soit le liquide en présence (eau ou alcool). Deux corps en ce cas prennent naissance : l'un, noir et insoluble, HgCl,2 HgO, contenant de l'oxyde

rouge; l'autre, blanc et un peu soluble, 2 HgCl,HgO. Ici la température a une très grande part dans la réaction, puisqu'elle la ramène à des termes invariables et qu'elle la règle au point de faire passer l'oxyde de la modification jaune à la modification rouge.

2° Que cette même action à froid varie dans ses résultats suivant la nature de l'oxyde, et pour l'oxyde rouge seulement, suivant la nature du dissolvant.

L'oxyde jaune se change toujours dans cette circonstance en chloromercurate trimercurique de même aspect que lui et le renfermant sous sa modification première :

HgCl,3 HgO.

Quant à l'oxyde rouge, si la liqueur mercurielle est en excès, il y a production de chloromercurate noir comme à chaud, quel que soit le dissolvant. Mais si l'oxyde est en excès, l'action varie avec la nature du liquide. Avec l'eau, et avec elle seule, on remarque une action très prompte, la désagrégation de l'oxyde et la naissance d'un chloromercurate hexamercurique hydraté, HgCl,6 HgO,HO. Dans ces diverses combinaisons, l'oxyde reste d'ailleurs sous sa modification rouge.

3° Que, dans un cas spécial, l'action réciproque des deux corps en question est singulièrement modifiée par un agent tout à fait mécanique, le frottement. On a vu, en effet, que le bioxyde trituré dans un mortier avec la solution aqueuse de bichlorure se change en chloromercurate quadrimercurique noir HgCl,4HgO, que l'on n'obtient que par ce procédé et qui renferme aussi de l'oxyde rouge.

Le bichlorure de mercure peut se combiner avec le bioxyde de mercure en six proportions différentes qui présentent les deux corps émis dans les rapports suivants :

:: 1/2 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6.

La combinaisons à équivalents égaux n'a pas encore été produite.

Dans chacun de ces composés, à proportions variées, l'oxyde de mercure peut exister sous la modification rouge ou la modification jaune.

Enfin le même composé peut, indépendamment de ces deux circonstances fondamentales, affecter quelquefois plusieurs états isomériques. Le tableau suivant résume les expériences précédentes ;

CHLOROMERCURATES A BASE D'OXYDE ROUGE	CHLOROMERCURATES A BASE D'OXYDE JAUNE
»	$2HgCl,HgO$. Bichloromercurate mercurique blanc jaunâtre. Formé par voie de dissolution, soit à froid, soit à chaud, au sein d'une dissolution de bichlorure.
$HgCl,2HgO$. Chloromercurate bimercurique à paillettes noires. Formé par l'ébullition prolongée du bioxyde de mercure en présence du bichlorure en excès, ou dans la précipitation par le bicarbonate sous l'influence du frottement.	$HgCl,2HgO$. Chloromercurate bimercurique rouge-brique clair. Précipité d'une solution de hichlorure par le bicarbonate de potasse.
»	$HgCl,2HgO$. Chloromercurate bimercurique rouge vif, pourpre ou violet. Précipité de 1 volume de solution de bicarbonate alcalin par 3 à 4 volumes de solution de bichlorure.
»	$HgCl,3HgO$. Chloromercurate trimercurique rouge-brique. Précipité du bichlorure en excès et bouillant par le carbonate de potasse.
»	$HgCl,3HgO$. Chloromercurate trimercurique à paillettes brun clair. Précipité de 1 volume de dissolution mercurielle par 1 volume de solution de bicarbonate.
»	$HgCl,3HgO$. Chloromercurate trimercurique amorphe. Produit par l'oxyde jaune et le bichlorure à froid.
$HgCl,4HgO$. Chloromercurate quadrimercurique à paillettes hrun foucé. Produit par l'éhullition des eaux mères du bichlorure traité par le bicarbonate ou le carbonate neutre.	$HgCl,4HgO$. Chloromercurate quadrimercurique à paillettes brun doré. Formé par voie de dissolution et déposé par refroidissement des eaux où ont bouilli les chloromercurates bi, tri, quadri et semercuriques.
$HgCl,4HO$. Chloromercurate quadrimercurique noir presque amorphe. Formé par l'action à froid du bichlorure sur le bioxyde rouge sous l'influence du frottement.	$HgCl,4HgO$. Chloromercurate quadrimercurique d'aspect variable amorphe. Formé par l'épuisement des chloromercurates bi et trimercuriques par l'eau houillante.

CHLOROMERCURATES A BASE D'OXYDE ROUGE	CHLOROMERCURATES A BASE D'OXYDE JAUNE
HgCl,5 HgO. Chloromercurate quintimercurique en aiguilles brun noirâtre. Produit par l'action lente du bichlorure sur le bioxyde rouge en excès à froid.	»
HgCl,6 HgO. Chloromercurate hexamercurique à paillettes brun foncé. Produit par le bioxyde rouge en excès en présence du bichlorure à froid.	HgCl,6 HgO. Chloromercurate hexamercurique amorphe. Produit par le bioxyde jaune en excès en présence du bichlorure à froid.
HgCl,6 HgO,HO. Chloromercurate hexamercurique hydraté. Produit par le bioxyde rouge en grand excès en présence du bichlorure suffisamment renouvelé à froid.	»

SULFOCHLORURE MERCURIQUE.

On l'obtient en traitant une solution de bichlorure de mercure par une quantité d'acide sulfhydrique insuffisante pour le transformer totalement en sulfure. Le précipité d'abord formé est noir, mais il devient rapidement brun, jaune, puis blanc en se transformant en sulfochlorure. L'union directe du bichlorure de mercure et du sulfure de mercure récemment précipité, donne aussi un composé mixte. La formule de ce corps est 2 HgS,HgCl. La chaleur le dédouble en chlorure et sulfure mercuriques. Le chlore le décompose en chlorure mercurique et chlorure de soufre.

BROMURES DE MERCURE.

BROMURE MERCUREUX, Hg^2Br.

Ce composé s'obtient en triturant ensemble du bromure mercurique et du mercure, puis en sublimant le mélange. Préparé ainsi, c'est une masse fibreuse. On peut aussi l'obtenir en précipitant du nitrate mercureux par du bromure de potassium. C'est une poudre blanche fusible et volatile au rouge sombre sans décomposition. Sa densité est de 7,307.

Le phosphore décompose à chaud le bromure de mercure et le transforme en bromure de phosphore et phosphure de mercure. L'ammoniaque en disso-

lution le décompose en mettant en liberté du mercure métallique. La potasse caustique transforme ce corps en oxyde mercureux. Le chlorhydrate et le bromhydrate d'ammoniaque décomposent ce corps à 100 degrés en mercure métallique et bromure mercurique.

Le chlorhydrate, le succinate et le carbonate d'ammoniaque sont sans action à froid; ils le décomposent à chaud; le sulfate et l'azotate d'ammoniaque sont sans action, même à chaud.

Le bromure mercureux est isomorphe avec le chlorure mercurique. Les cristaux sont blancs à froid et jaunes à chaud.

THERMOCHIMIE.

Le bromure mercureux est formé avec un dégagement de chaleur de $+35^{Cal},0$ depuis le brome et le mercure, tous deux solides; depuis le brome liquide et le mercure liquide, avec un dégagement de $+35^{Cal},2$, depuis le brome gazeux et le mercure liquide avec un dégagement de $+39^{Cal},2$, depuis le brome et le mercure, tous deux gazeux, avec un dégagement de $+54^{Cal},6$.

BROMURE MERCURIQUE, HgBr.

Le bromure mercurique peut s'obtenir par l'union directe du mercure et du brome en excès. L'action de l'oxyde de mercure sur l'acide bromhydrique fournit aussi du bromure de mercure; mais il faut éviter la formation des oxybromures en employant l'acide toujours en excès. D'autres procédés consistent à traiter par du bromure de potassium, divers sels mercuriques; mais, comme le bromure de mercure n'est pas insoluble, pour l'obtenir on doit le faire cristalliser dans la liqueur, et il peut dès lors contenir des impuretés qu'il faut lui enlever par des opérations postérieures; on emploie ainsi par exemple l'azotate de mercure et le bromure de potassium; une cristallisation dans l'alcool permet ensuite de purifier le bromure de mercure ainsi préparé. On peut aussi chauffer un mélange de sulfate de mercure et de bromure de potassium.

Le bromure mercurique, desséché à une température élevée, a pour densité 5,92 (Kersten); 5,75 (Clarke). Quand on le chauffe, il fond vers 222 degrés, puis se volatilise.

Il se dissout dans 94 parties d'eau froide et dans 4 ou 5 parties d'eau bouillante. L'alcool et l'éther le dissolvent abondamment.

PROPRIÉTÉS.

Le bromure mercurique en solution aqueuse est altéré par la *lumière*, il se dépose un peu de bromure mercureux.

Le *phosphore* le décompose en se combinant à la fois au brome et au mercure. L'*arsenic*, l'*antimoine*, le *cuivre* et le *mercure* le décomposent en se

combinant au brome. L'*acide sulfhydrique*, en petite quantité, agit comme réducteur et donne un précipité blanc; en proportion plus considérable il donne un précipité noir de sulfure. L'*acide sulfurique* le décompose à chaud en mettant du brome en liberté (Balard). Il est sans action, d'après Rose (*Chimie analytique*). L'*acide hypochloreux* transforme le bromure mercurique en chlorure mercurique et bromate de mercure; du chlore et du brome sont mis simultanément en liberté.

L'*hypochlorite de soude* a une action différente, il précipite un oxybromure des solutions de bromure mercurique. L'*acide azotique* le décompose en mettant le brome en liberté. Le *bromure cuivreux* passe à l'état de bromure cuivrique en ramenant le bibromure de mercure à l'état de bromure mercureux. La plupart des *bromures métalliques* forment avec lui des bromures doubles que nous allons décrire. Il se combine aussi avec l'oxyde de sulfure et le phosphure de mercure.

THERMOCHIMIE.

Le bromure mercurique est formé depuis le mercure et le brome solides avec un dégagement de chaleur de $+ 26^{\mathrm{Cal}},3$; depuis le mercure et le brome liquide avec un dégagement de $+ 26^{\mathrm{Cal}},4$; depuis le mercure liquide et le brome gazeux avec un dégagement de $+ 30^{\mathrm{Cal}},4$; depuis le mercure et le brome, tous deux gazeux, avec un dégagement de $+ 38^{\mathrm{Cal}},1$.

OXYBROMURE MERCURIQUE.

Quand on traite une solution bouillante de bromure mercurique par de l'oxyde de mercure, celui-ci se dissout et on obtient par refroidissement un oxybromure mercurique. On l'obtient aussi par l'action incomplète de la potasse sur le bromure mercurique. C'est une poudre cristalline d'un jaune-citron (Lowig), d'un brun foncé (Rammelsberg). Sa composition répond à la formule 3 HgO,HgBr.

La chaleur le décompose en un mélange de bromrues mercureux et mercurique et d'oxygène. Il est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude, mais soluble dans l'alcool d'après Lowig. Cependant, d'après Rammelsberg, il serait insoluble dans ce dissolvant. Lowig et Rammelsberg paraissent avoir obtenu des composés différents.

SULFOBROMURE MERCURIQUE.

L'acide sulfhydrique transforme le bromure mercurique en sulfure; mais, en opérant avec une quantité insuffisante d'acide sulfhydrique, au lieu d'un précipité noir on obtient un précipité blanc qui jaunit un peu en séchant; il a pour formule 2 HgS,HgBr. Il résiste assez à l'action des acides.

BROMHYDRATE DE BROMURE MERCURIQUE.

Le bromure de mercure se dissout dans les solutions aqueuses d'acide bromhydrique. A chaud (40 degrés) cette solubilité est d'environ 2 équivalents de bromure pour 1 d'acide; mais par refroidissement la moitié du bromure se dépose.

BROMURES DOUBLES.

Ces combinaisons ont été parfois désignées sous le nom de bromomercurates.

BROMURE DOUBLE D'AMMONIUM ET DE MERCURE.

Le bromure mercurique se dissout facilement dans le bromure d'ammonium en formant un sel double.

BROMURES DOUBLES DE POTASSIUM ET DE MERCURE.

Le mieux connu a pour formule KBr,2 HgBr. Le bromure KBr,HgBr l'est moins (Bonsdorff, *Pogg.*, XIX, 339).

Bromure KBr,2 HgBr.—Il s'obtient par l'évaporation spontanée de la liqueur obtenue en dissolvant du bromure mercurique dans du bromure de potassium. Il se dépose ainsi des cristaux sous forme de petits octaèdres jaunes. D'après Lowig, ces cristaux sont anhydres; d'après Bonsdorff, ils contiennent deux équivalents d'eau.

Bromure KBr,HgBr.—On dissout dans une solution de bromure de potassium un poids du sel double précédent, égal à celui de bromure alcalin que contient la liqueur. On obtient par évaporation des cristaux prismatiques KBr,HgBr (?).

BROMURE DOUBLE DE SODIUM ET DE MERCURE.

Corps analogue au précédent; il est cristallisé tantôt en aiguilles, tantôt en prismes rhombiques (Bonsdorff).

BROMURE DOUBLE DE BARYUM ET DE MERCURE.

Il cristallise en prismes très brillants, déliquescents à l'air (Bonsdorff).

BROMURE DOUBLE DE STRONTIUM ET DE MERCURE.

On connaît un bromure ayant pour formule SrBr,2 HgBr. On l'obtient en dissolvant le bromure mercurique dans le bromure de strontium. Si l'on met ce corps en présence de l'eau, la moitié seulement du bromure de mercure se dépose et la solution contient alors le bromure double SrBr,HgBr (Lowig, *Mag. pharm.*, XXXIII).

BROMURES DOUBLES DE CALCIUM ET DE MERCURE.

Ils sont peu connus. Quand on fait cristalliser une solution de bromure mercurique dans le bromure de calcium, il se dépose d'abord des tétraèdres et des octaèdres très brillants, permanents à l'air, décomposables par l'eau, puis il se forme de petites aiguilles déliquescentes à l'air, qui paraissent être une combinaison moins riche que la première en bromure mercurique.

BROMURE DOUBLE DE MAGNÉSIUM ET DE MERCURE.

D'après Bonsdorff, on obtiendrait en évaporant dans l'air sec une solution de bromure mercurique dans le bromure de magnésium, d'abord des lamelles du bromure MgBr,2 HgBr, puis des cristaux déliquescents du bromure MgBr,HgBr.

BROMURE DOUBLE DE MANGANÈSE ET DE MERCURE.

Ce sont des prismes extrêmement déliquescents (Bonsdorff).

BROMURE DOUBLE DE ZINC ET DE MERCURE.

Prismes déliquescents (Bonsdorff).

BROMURE DOUBLE DE FER ET DE MERCURE.

Ce sont des prismes jaunes très facilement déliquescents.

IODURE DE MERCURE.

Le mercure se combine à l'iode suivant plusieurs proportions. Les deux principaux composés sont l'iodure mercureux Hg^2I et l'iodure mercurique HgI. Il paraît exister aussi des iodures intermédiaires.

IODURE MERCUREUX.

Pour préparer ce corps, on triture dans un mortier 200 parties de mercure et 127 parties d'iode; il est bon d'opérer en présence de l'alcool, qui s'empare de l'iodure mercurique qui peut se former; il rend aussi la réaction moins violente. On peut aussi, dans cette préparation, remplacer l'iode par l'iodure mercurique. On peut aussi précipiter l'acétate de sous-oxyde de mercure par l'iodure de potassium. L'azotate mercureux donne un produit moins pur, surtout s'il contient de l'acide azotique libre, comme cela arrive souvent; il est toujours souillé par de l'iodure mercurique.

Dans le cas où l'on emploie l'acétate mercureux, on doit vérifier si le produit ne contient pas un sous-acétate mercureux qui se précipite quelquefois en même temps. Il est préférable d'employer l'action de l'iodure de potassium sur le chlorure de mercure en proportions équivalentes. Quel que soit d'ailleurs le procédé employé, on doit éviter dans sa préparation l'action de la lumière.

L'iodure mercureux est une poudre d'un jaune verdâtre, extrêmement peu soluble dans l'eau (1 partie dans 2400 parties d'eau), et tout à fait insoluble dans l'alcool. Sa densité est voisine de 7,7. Ce composé est peu stable ; il tend à se décomposer sous diverses influences en mercure métallique et en iodure mercurique ou en une combinaison d'iodure mercurique et d'iodure mercureux Hg^4I^3. Telle est l'action de la chaleur, telle aussi paraît être l'action de la lumière. Par suite de la tendance de l'iodure mercurique à former des iodures doubles avec les autres métaux, les iodures métalliques décomposent en général l'iodure mercureux en mercure et iodure mercurique, qui s'unit à l'iodure métallique employé; les chlorures ont une action analogue, mais plus lente. L'ammoniaque le dissout en laissant un résidu grisâtre qui paraît être du mercure métallique. L'acide sulfurique le décompose avec dégagement d'acide sulfureux et formation d'une combinaison d'iodure mercurique et de sulfate de mercure.

L'iodure mercureux a reçu des applications médicinales. On doit surtout éviter pour cet emploi la présence de l'iodure mercurique, qui est un poison violent. Squire a indiqué comme moyen de vérification l'action de l'aniline, qui donne en présence de l'iodure de mercure une coloration caractéristique (*Jahresb.*, 1862, p. 217).

L'iodure mercureux cristallisé peut s'obtenir en chauffant au bain de sable, un ballon contenant du mercure et de l'iode; ce dernier est renfermé dans un petit tube suspendu au centre du ballon. Dans cette disposition, la vapeur mercurielle étant en excès, on obtient des cristaux toujours souillés par elle.

Cet excès de mercure s'enlève en lavant les cristaux avec de l'acide azotique étendu.

La forme cristalline se rattache au système orthorhombique.

Combinaison habituelle des faces : *b*, *p*, *g*; faces secondaires, *b* et *e*; angle $b^{1/4}\ b^{1/4} = 97°,12$ (environ); angle $e\ c = 131°,20$ (environ).

Soumis à l'action de la chaleur, le protoiodure de mercure cristallisé devient

rouge. Ce changement de coloration commence vers 70 degrés, et la teinte se fonce de plus en plus. A 220 degrés ces cristaux sont d'un rouge-grenat magnifique.

Par refroidissement, ils reprennent leur couleur primitive. Il est curieux de rapprocher ce phénomène de celui, exactement inverse, présenté par le biiodure.

Si l'on chauffe avec précaution le protoiodure cristallisé, il se sublime entièrement sans décomposition (cette sublimation commence vers 190 degrés); mais à 220 degrés les cristaux se ramollissent. Ils fondent à 290 degrés en un liquide noir qui entre en ébullition à 310 degrés.

Si au contraire on le chauffe brusquement, il se décompose en donnant du mercure métallique et un sublimé d'un jaune assez clair (Yvon, *Comptes rendus*, LXVI, 1607).

THERMOCHIMIE.

L'iodure de mercure est formé depuis le mercure solide et l'iode solide avec un dégagement de chaleur de $+ 28^{Cal},8$; depuis le mercure liquide et l'iode solide avec un dégagement de $+ 17^{Cal},0$; depuis le mercure gazeux et l'iode gazeux avec un dégagement de $+ 30^{Cal},1$; depuis le mercure liquide et l'iode gazeux, de $+ 22^{Cal},4$.

IODURE MERCURO-MERCURIQUE.

Ce composé, que l'on a obtenu dans plusieurs réactions sur les iodures de mercure, peut se préparer de la façon suivante : dans une dissolution d'un équivalent d'iodure de potassium on ajoute un demi-équivalent d'iode, et avec la liqueur ainsi obtenue on précipite une dissolution d'azotate mercureux. Tout d'abord le précipité est rouge, c'est du biiodure de mercure ordinaire, mais bientôt il devient jaune. Il faut éviter dans cette préparation un excès d'iodure de potassium et d'iode, parce que le précipité contiendrait alors du biiodure de mercure. On peut aussi traiter une solution de nitrate mercureux par de l'acide iodhydrique ou même par de l'iodure de potassium : le précipité d'abord vert devient jaune.

L'iodure mercuroso-mercurique est une poudre jaune que la chaleur fait devenir rouge, il est fusible et peut même être volatilisé sans décomposition.

La lumière le décompose : il devient noir, puis verdâtre. Sous l'eau il se forme de petits cubes d'iodure mercurique. A l'abri de la lumière l'eau est sans action. L'acide iodhydrique, les iodures alcalins iodurés le décomposent.

Ce corps est bien une véritable combinaison, et non un mélange d'iodure mercureux et d'iodure mercurique, car l'alcool n'en extrait pas d'iodure mercurique, qui est très soluble dans ce dissolvant.

IODURE MERCURIQUE.

On peut obtenir directement en broyant dans un morticr du mercure et de l'iode à équivalents égaux. Cependant, d'après Mohr, une certaine quantité d'iode reste libre dans la matière, qui contient en outre un peu d'iode mercureux (?). On peut aussi précipiter un sel mercurique par un iodure solide ou même par de l'acide iodhydrique. D'après Rammelsberg, on peut obtenir de l'iodure et de l'iodate mercurique en traitant l'oxyde mercurique par l'iode en présence de l'eau bouillante.

Quel que soit le procédé employé, le précipité obtenu est lavé à l'eau ou mieux à l'alcool.

Il existe deux variétés d'iodure mercurique immédiatement reconnaissables à leur couleur : l'une est rouge et l'autre jaune.

Iodure rouge. — Les procédés qui viennent d'être indiqués pour la préparation de l'iodure mercurique le donnent sous la forme d'une masse cristalline écarlate. Les cristaux appartiennent au système quadratique. Ce sont des prismes dont les bases sont modifiées par les faces de l'octaèdre (angle $a_1\ p_1 = 109°30'$) ; leur densité est de 6,2 (Hersten), 6,3 (Boullay). Ils se transforment, quand on les chauffe jusqu'à la température de leur fusion, en une masse liquide jaune qui constitue la seconde variété d'iodure. La masse se solidifie par refroidissement et reste jaune pendant quelque temps, puis elle devient rouge tout d'un coup. L'iodure mercurique fond, d'après Kœhler, à 253 degrés et non à 238 degrés.

Il peut être sublimé sans décomposition. Lorsque l'on chauffe rapidement, il se dépose des cristaux jaunes; mais l'on peut, par une volatilisation lente, obtenir à la fois des cristaux d'iodure jaune et d'iodure rouge.

D'après Rodwel et Elder (*Proceed. of Roy. Soc.*, XXVIII, 184), l'iodure rouge commence à jaunir vers 126 degrés; puis, la température continuant à s'élever, la couleur devient plus foncée, rouge brun, vers 250 degrés. D'après les mêmes auteurs, la dilatation présente un saut brusque à 126 degrés; mais au-dessous ou au-dessus de cette température elle est régulière. Voici quelques nombres montrant ce fait : ils représentent les densités de l'iodure mercurique à diverses températures.

A 0°	6,297
126° modification rouge	6,276
126° modification jaune	6,225
250° modification jaune	6,179

Iodure jaune. — On l'obtient, comme nous l'avons vu précédemment, par la fusion ou la volatilisation de l'iodure rouge. On remarque aussi que, lorsque l'on précipite un sel mercurique par de l'iodure de potassium, le précipité au moment où il se forme est jaune; il devient ensuite rapidement rouge. Les cristaux d'iodure jaune appartiennent au système orthorhombique (angle du prisme : 114 degrés); ce sont des lamelles qui se transforment facilement en

iodure rouge. Si l'on observe au microscope une de ces lamelles pendant qu'elle change de couleur, on remarque que les changements de teinte n'ont pas lieu d'une façon progressive, mais ont lieu instantanément, sur toute une portion de la surface du cristal, cette plage étant d'ailleurs limitée par des lignes droites parallèles aux côtés ou aux diagonales des faces (*Warington phil. mag. J.*, XXI, 192).

Cette modification est accompagnée d'un dégagement de chaleur très notable, $1^{Cal},5$ par équivalent (Berthelot).

PROPRIÉTÉS.

L'iodure mercurique est peu soluble dans l'eau, environ $6^{gr},6$ par litre. Il est plus soluble dans l'alcool et dans les iodures alcalins.

Le *chlore* décompose en présence de l'eau l'iodure de mercure en donnant du bichlorure de mercure et du bichlorure d'iode (Filhol).

Les *métaux* décomposent l'iodure de mercure en s'emparant de l'iode; tantôt l'iodure ainsi formé s'unit à l'iodure mercurique non décomposé, pour donner un iodure double, tantôt tout l'iodure mercurique est réduit et le mercure reste à l'état d'amalgame.

Le *potassium* broyé avec l'iodure de mercure se transforme en iodure de potassium, en mettant le mercure en liberté.

Le *zinc* donne de l'iodure et de l'amalgame de zinc. Le *fer* le transforme d'abord en iodure mercureux, puis en mercure métallique, surtout sous l'influence d'une douce chaleur; il y a toujours cependant un peu d'iodure mercureux qui reste dissous dans la solution d'iodure de fer. Le *cadmium* donne un iodure double de mercure et de cadmium. L'*étain* donne des iodures mercureux et stanneux, et de l'amalgame d'étain; et, si l'on opère en présence de l'air, il se forme simultanément du bioxyde d'étain. Le *bismuth* et l'*antimoine* se transforment en iodures au contact de l'iodure mercurique. Le *plomb*, l'*argent* et le *cuivre* le transforment en iodure mercureux et amalgames. Les *hydracides* le dissolvent assez facilement. On emploie souvent l'acide chlorhydrique concentré et bouillant pour le dissoudre; par refroidissement on l'obtient ainsi en beaux cristaux. L'*ammoniaque* brunit l'iodure mercurique en jaunissant, la liqueur dépose ensuite des flocons d'un blanc de neige. Les *alcalis* proprement dits donnent de l'oxyde mercurique et un iodure double de mercure et de métal alcalin. La *magnésie* et l'*alumine* sont sans action. Les *carbonates* alcalins n'agissent qu'en présence de l'alcool. Le *protochlorure d'étain* le réduit d'abord à l'état d'iodure mercuroso-mercurique, puis d'iodure mercureux, puis de mercure. Le *chlorure de chaux* le transforme en chlorure mercurique; il se forme en même temps un periodate basique de chaux. Il se dissout dans un certain nombre d'iodures alcalins. Il forme avec le chlorure d'argent un composé jaune, probablement HgI,AgI (?) (Lea, *Sillim. Amer.* J. [3] VII, 34).

THERMOCHIMIE.

L'iodure mercurique est formé depuis le mercure et l'iode solides avec un dégagement de chaleur de $+17^{Cal},0$; depuis le mercure liquide et l'iode solide avec un dégagement de $+23^{Cal},8$; depuis le mercure liquide et l'iode gazeux avec un dégagement de $+29^{Cal},2$; depuis le mercure gazeux et l'iode gazeux avec un dégagement de $+44^{Cal},6$

IODHYDRATE D'IODURE DE MERCURE (?).

L'acide iodhydrique concentré et chaud dissout l'iodure de mercure abondamment (à peu près 2 équivalents d'iodure pour 1 d'acide), mais par refroidissement cette solution laisse déposer d'abord des cristaux d'iodure mercurique, puis des aiguilles jaunes que l'eau décompose en iodure mercurique et acide iodhydrique. D'après Gmelin, ces cristaux auraient pour formule 2 HgI,HI. Ce serait l'acide correspondant à un certain nombre d'iodomercurates (Boullay, *Ann. chim. phys.* [2], XXXIV, 340).

COMBINAISON DE L'ÉTHER SULFHYDRIQUE ÉTHYLIQUE AVEC LE BIIODURE DE MERCURE (C^4H^5S,HgI).

La combinaison de l'éther sulfhydrique éthylique avec le biiodure de mercure ne s'effectue pas directement, même en agissant à diverses températures; mais elle se réalise d'une manière indirecte, par deux procédés dans lesquels ces deux corps se forment par double décomposition et se combinent étant à l'état naissant.

Le premier procédé, celui qui permet d'obtenir ce composé plus facilement pur, consiste à chauffer à 100 degrés, pendant quelques heures, dans un tube scellé à la lampe, un mélange d'alcool, d'éther iodhydrique et du composé C^4H^5S,HgCl. L'éther iodhydrique réagit sur le bichlorure de mercure de ce composé, comme il réagit sur le bichlorure de mercure pur, en formant, ainsi que l'a montré M. Schlagdenhauffen, l'éther chlorhydrique et du biiodure de mercure. Cet iodure se combine alors à l'éther sulfhydrique mis en liberté.

Dans le second procédé, on chauffe quelques heures à 100 degrés, dans un tube scellé, le bisulfure de mercure en poudre fine, avec un mélange d'éther iodhydrique éthylique et d'alcool. Après refroidissement et décantation du liquide excédant, on sépare, à la main, du sulfure non attaqué le composé jaune formé; on traite le corps par l'alcool bouillant, puis on dessèche.

Propriétés. — Le composé jaune purifié par l'alcool bouillant et desséché sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique, présente tout à fait l'aspect

Loir, *Ann. de chim. et de phys*, . LIV, p. 43.

du soufre ; il ne répand pas sensiblement d'odeur ; frotté contre un corps dur, il ne change pas de couleur. Il est très peu soluble dans l'alcool bouillant; par refroidissement, il se dépose de cette dissolution sous forme de petites lames cristallines jaunes. Il existe une combinaison analogue dans la série du méthyle.

IODURE, HgI^2.

On obtiendrait, d'après Hunt, un composé ayant cette formule en précipitant une solution de bichlorure de mercure avec une solution d'iodure de potassium saturée d'iode. Le précipité contient 27,9 de mercure et 72,1 d'iode (théorie pour HgI^2 : mercure, 28,2 ; iode, 71,8). C'est une poudre d'un brun pourpre qui se transforme à l'air en iodure mercurique. Gmelin le considère comme un mélange (*Phil. mag. J.*, XII, 27).

IODURE, HgI^3.

Lorsqu'on ajoute du bichlorure de mercure à une solution alcoolique de triiodure de potassium maintenue à 50 degrés, et que l'on traite ensuite la liqueur par l'eau, il se dépose de petites tables rhombiques brunes. L'eau les décompose à la longue (*Journ. prakt. Chem.* [2], II, 347).

IODURES DOUBLES.

L'iodure mercurique se compose avec un certain nombre d'autres iodures, en formant des sels doubles dans lesquels l'iodure mercurique paraît jouer le rôle d'acide.

IODURE DOUBLE D'AMMONIUM ET DE MERCURE.

Une dissolution concentrée d'iodhydrate d'ammoniaque peut dissoudre jusqu'à 3 équivalents d'iodure mercurique pour 1 équivalent d'iodure d'ammonium. Mais la liqueur évaporée laisse déposer, tout d'abord, de l'iodure mercurique, puis des cristaux dont la formule est $AzH^4I, 2\,HgI, 2\,HO$. Ces cristaux sont inaltérables à l'air; ils perdent leur eau dans le vide, ou lorsqu'on les chauffe au delà de leur température de fusion; dans le vide ils deviennent d'un jaune orangé en perdant leur eau ; par la chaleur, ils donnent lieu à une masse fondue anhydre d'un brun rouge, qui devient, après un certain temps, rouge-vermillon (par suite d'une décomposition de la masse fondue en iodure mercurique et iodure d'ammonium ?).

Les cristaux d'iodure $AzH^4I, 2\,HgI, 2\,HO$ sont décomposés par l'eau ; la moitié de l'iodure mercurique qu'ils contiennent est mise en liberté; mais, si l'on évapore la liqueur, on n'obtient que l'iodure $AzH^4I, 2\,HgI, 2\,HO$ et de l'iodhydrate d'ammoniaque et non un iodure double à équivalents égaux.

IODURES DOUBLES DE POTASSIUM ET DE MERCURE.

Il paraît exister plusieurs combinaisons de ces deux iodures : la mieux connue est celle qui a pour formule KI, 2 HgI, 3 HO.

Iodure KI, HgI. — On obtient une solution contenant ces deux iodures à équivalents égaux, lorsqu'on traite par l'eau l'iodure KI,2 HgI, 3 HO. Mais on ne peut le retirer de la solution, car, par l'évaporation, on obtient une masse jaunâtre où l'on peut distinguer des cubes d'iodure de potassium et de fines aiguilles de l'iodure double KI,2 HgI,2 HO, aussi l'existence de cette combinaison est-elle douteuse.

Iodure KI,2 HgI,3 HO. — Ce composé s'obtient en saturant à chaud, avec de l'iodure mercurique, une solution d'iodure de potassium. Un équivalent d'iodure de potassium peut dissoudre dans ces conditions trois équivalents d'iodure mercurique ; mais, par refroidissement, un équivalent d'iodure mercurique se dépose ; puis on obtient ensuite des prismes d'iodure KI,2 HgI,3 HO. On a aussi obtenu ce composé dans diverses réactions : action de l'iodure mercurique sur la potasse à chaud, en dissolution aqueuse ou alcoolique, ou sur le carbonate de potasse ; action de l'iodure de potassium sur les oxydes mercureux ou mercurique ; action du bichlorure de mercure sur l'iodure de potassium.

Cet iodure double est cristallisé en prismes jaunes, déliquescents. Il est décomposé par le chlore à chaud ; un certain nombre de métaux le décomposent en mettant le mercure en liberté. L'eau le dédouble en iodure mercurique, qui se précipite, et en un iodure KI,HgI, qui reste dissous. Les acides le décomposent et en précipitent la totalité de l'acide mercurique. L'acide acétique concentré, qui ne dissout ni l'iodure de potassium, ni l'iodure mercurique, le dissout sans décomposition.

Il contient trois équivalents d'eau, qu'on peut lui faire perdre en le chauffant vers son point de fusion (Boullay).

IODURE DOUBLE DE SODIUM ET DE MERCURE.

Ce composé s'obtient dans des conditions analogues aux précédentes. Par l'évaporation dans le vide de la solution des deux iodures, on obtient un iodure double qui paraît répondre à la formule NaI,2 HgI. Il est beaucoup plus déliquescent que le sel de potassium et plus difficile à obtenir cristallisé (Bonsdorff, *Pogg.*, XVII, 266 ; Boullay).

IODURE DOUBLE DE BARYUM ET DE MERCURE.

La dissolution d'iodure de baryum peut dissoudre trois équivalents environ d'iodure mercurique, quand elle contient un équivalent d'iodure de baryum.

Par refroidissement, il se dépose d'abord de l'iodure mercurique, puis des cristaux d'iodure double BaI,2 HgI (?). L'eau les décompose en séparant une nouvelle quantité d'iodure mercurique.

IODURE DOUBLE DE STRONTIUM ET DE MERCURE.

Propriétés et préparation analogues à celles du composé précédent (Boullay).

IODURE DOUBLE DE CALCIUM ET DE MERCURE.

Mêmes propriétés, même préparation (Boullay).

IODURE DOUBLE DE MAGNÉSIUM ET DE MERCURE.

Mêmes propriétés, même préparation (Boullay).

IODURE DOUBLE DE ZINC ET DE MERCURE.

Il s'obtient en dissolvant l'iodure mercurique dans l'iodure de zinc. Un équivalent d'iodure de zinc dissout, à chaud, un peu moins de deux équivalents d'iodure mercurique, et, par refroidissement, une portion de cet iodure se dépose; les cristaux qui se forment ensuite sont jaunes, très déliquescents, et paraissent répondre à la formule ZnI,HgI. Ce sont des prismes rhombiques avec des sommets pyramidés (Bonsdorff, Boullay).

IODURE DOUBLE DE CADMIUM ET DE MERCURE.

Analogue au précédent (Berthemot, *J. pharm.*, XIV, 613).

IODURE DOUBLE DE FER ET DE MERCURE.

Analogue au précédent. Sa préparation exige plus de précautions, ce sel s'oxydant facilement à l'air; aussi sa solution doit-elle être évaporée dans le vide, en présence de l'acide sulfurique (Bonsdoff, Berthemot).

IODURE DOUBLE DE CUIVRE ET DE MERCURE.

Ce composé a pour formule Cu^2I,HgI. On l'obtient en traitant une dissolution de sulfate de fer saturée d'acide sulfureux par une dissolution d'iodure mercurique dans l'iodure de potassium. On obtient ainsi un précipité de couleur

rouge-vermillon. La chaleur le brunit, mais il reprend sa nuance par refroidissement (Meusel, *Deustsch. Ges. Ber.*, III, 123; Caventou et Villm., *Bull. Soc. chim.* [2], XIII, 194 et 220).

IODURE DOUBLE D'ARGENT ET DE MERCURE.

C'est un précipité brun rouge, obtenu par l'action de l'iodomercurate de potasse sur un sel d'argent. Meusel le considère comme un mélange d'iodure mercurique et d'iodure d'argent.

OXYIODURE DE MERCURE.

On obtient un oxyiodure ayant pour composition 3 HgO,HgI en traitant de l'iodure mercurique par une lessive de potasse tiède ; c'est alors une poudre d'un brun jaunâtre. On l'obtient encore en fondant ensemble trois équivalents d'oxyde mercurique avec un équivalent d'iodure mercurique. Ce composé absorbe vers 120 degrés le gaz ammoniac en donnant un produit ammonié :

$$AzH^2Hg,HgI,2\,HgO$$

(Rammelsberg, *Pogg.*, XLVIII, 182).

SULFOIODURE DE MERCURE.

L'hydrogène sulfuré, en quantité suffisante pour décomposer tout l'iodure mercurique, transforme ce corps en un composé mixte ayant pour formule HgS,HgI. C'est une poudre jaune, très légère, assez facilement décomposable par la chaleur, qui la dédouble en iodure et en sulfure mercuriques. Une solution chlorhydrique d'oxyiodure de mercure, traitée par une petite quantité d'acide sulfhydrique, donne aussi un précipité de sulfoiodure (Rammelsberg, *Pogg.*, XLVIII, 175).

CHLOROIODURE MERCURIQUE.

L'iodure mercurique se dissout dans les solutions bouillantes de bichlorure de mercure, et l'on obtient, par refroidissement, des lamelles blanches dont la composition répond à la formule HgI,2 HgCl. Avec diverses proportions d'iodure et de chlorure, on a obtenu des cristaux contenant des rapports variables et peu simples de ces deux corps.

FLUORURES DE MERCURE.

Le mercure forme avec le fluor deux composés : le fluorure mercureux Hg^2Fl, et le fluorure mercurique HgFl.

FLUORURE MERCUREUX.

Berzelius a préparé ce composé par l'action du fluorure de sodium sur le fluorure mercurique ; obtenu de cette façon, c'est un sublimé contenant une certaine quantité de calomel. Il vaut mieux, d'après Finkener (*Pogg. Ann.*, CX, 142), traiter le fluorure d'argent par du sous-chlorure de mercure récemment précipité ; peu à peu, l'argent est entièrement précipité à l'état de chlorure et la liqueur filtrée abandonne par cristallisation le fluorure mercureux. On peut aussi traiter directement le carbonate de protoxyde de mercure par l'acide fluorhydrique ; en présence d'un excès de cet acide, le fluorure cristallise moins nettement. C'est un corps jaunâtre ; pour le recueillir, on le presse entre des papiers, et on le sèche dans le vide, en présence de l'acide sulfurique et de la potasse. Il paraît cristalliser dans le système cubique, il est soluble dans l'acide azotique étendu.

Le fluorure mercureux se dissout dans l'eau, en se dissociant partiellement, en oxyde de mercure et en acide fluorhydrique. La chaleur le décompose vers 260 degrés. A l'air humide il noircit, surtout sous l'influence de la lumière. L'action de l'ammoniaque donne un précipité, d'abord noir, puis gris, contenant du mercure métallique ; le liquide filtré dépose au bout de quelque temps une matière blanchâtre, contenant du fluor, du mercure et de l'ammoniaque. Le précipité noir, traité par l'acide azotique, donne un dégagement de bioxyde d'azote avec formation d'azotate de mercure. Le fluorure de mercure sec absorbe lentement le gaz ammoniac en brunissant ; il se forme dans ces circonstances du fluorure de mercurammonium.

Au contact du mercure, le fluorure mercurique ne donne pas de fluorure mercureux. On ne peut pas non plus retenir ce corps en précipitant l'azotate mercureux par l'acide fluorhydrique.

FLUORURE MERCURIQUE (1).

Quand on traite le bioxyde de mercure par l'acide fluorhydrique, on obtient tout d'abord une poudre d'un jaune orangé, qui est un oxyfluorure ; en prolongeant l'action et en employant un excès d'acide fluorhydrique assez concentré (50 pour 100 d'acide anhydre), on obtient des cristaux blancs ayant pour formule HgFl,2HO. Ce sel se décompose sous l'influence de la lumière en déga-

(1) Fremy, *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLVII, 38.

geant de l'acide fluorhydriqne, et donnant un oxyfluorure ; il éprouve la même décomposition en présence de l'eau ; il n'est stable qu'en présence de l'acide fluorhydrique en excès. Il ne perd pas son eau au-dessous de 130 degrés ; on ne peut d'ailleurs le déshydrater à une température plus élevée, parce qu'il se transforme en même temps en oxyfluorure. Il résulte de là que l'on ne peut employer, pour la préparation du fluor, comme M. Louyet l'avait proposé, l'action du chlore sec sur le fluorure de mercure. L'ammoniaque précipite les solutions de fluorure mercurique en donnant un oxyfluorure ammoniacal $2\,AzH^3Hg^2O\,Fl$.

OXYFLUORURE MERCURIQUE.

Quand on traite de l'oxyde mercurique récemment précipité par de l'acide fluorhydrique, l'oxyde se dissout facilement avec élévation de température, puis il se transforme en une poudre cristalline jaune, qui a pour composition HgO,HgFl,HO. L'eau décompose ce corps à froid en oxyde et acide fluorhydrique. La chaleur le décompose facilement.

SULFOFLUORURE MERCURIQUE.

On l'obtient en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution fluorhydrique de fluorure mercurique, en ayant soin de ne pas convertir tout le fluorure en sulfure. C'est un précipité blanc que l'on peut sécher à une température peu élevée sans le décomposer. L'eau bouillante le dédouble en fluorure et sulfure de mercure ; il se produit simultanément une petite quantité d'oxyfluorure mercurique. Sa composition répond à la formule

$$2HgS,HgFl.$$

(Rose, *Pogg.*, XIII, 66).

AZOTURE DE MERCURE, $AzHg^3$.

Ce composé a été surtout étudié par Plantamour (*N. Bibl. univers.*, XXXII, 339 et *Ann. pharm.*, XL, 115) et par Hirzel (*Einwirk. d. Quecksilberoxydes auf Ammoniak u. s. w.*, Leipzig, 1852, 1, et *J. B.*, 1852, 419).

Pour l'obtenir, Plantamour fait passer un courant de gaz ammoniac parfaitement sec sur de l'oxyde de mercure, précipité et maintenu froid ; Hirzel trouve plus avantageux de le chauffer entre 40 ou 50 degrés; ces deux chimistes recommandent d'ailleurs d'élever la température vers la fin de l'opération jusqu'à 150 degrés (Plantamour), jusqu'à 100 degrés au plus, d'après Hirzel.

Le courant de gaz ammoniac doit être prolongé jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de vapeur d'eau, et on laisse refroidir le composé obtenu dans le courant d'ammoniac. On doit ensuite renfermer rapidement la matière dans un flacon bien bouché, parce que l'humidité de l'air la décomposerait.

Dans cette préparation, on n'évite jamais la présence du mercure métallique dans le produit obtenu ; il s'y trouve sous forme de petites gouttelettes extrêmement fines, qui donnent à ce composé un aspect grisâtre. Pour le purifier, on le traite par l'acide azotique étendu, qui ne dissout que le mercure libre. Hirzel cependant paraît ne pas avoir obtenu de mercure libre. Cela tiendrait, d'après Weyl, à ce que Hirzel ne chauffe qu'à 100 degrés ; dans ces conditions, on obtiendrait, non pas de l'azoture de mercure, mais de l'oxyde de mercurammonium. Cela résulterait de ce fait que le composé décrit par Herzel jouit des propriétés de l'oxyde de mercurammonium; ensuite, si l'on chauffe à 125 degrés ce composé, on obtient un dégagement de vapeur d'eau (ce qui indique que le composé d'Hirzel contenait de l'oxygène) et il contient alors, comme le composé de Plantamour, du mercure en petits globules.

L'azoture de mercure est une poudre de couleur puce, poreuse, que la lumière décompose lentement. Il se décompose à la façon de l'iodure d'azote en brisant les verres et les soucoupes où on le place; il paraît cependant un peu plus stable que celui-ci. Il détone sous le choc du marteau en donnant une lumière blanche bordée de violet; il détone avec une violence extrême lorsqu'on le projette sur des charbons ardents.

Ce corps n'est pas stable en présence de l'eau et même de l'humidité contenue dans l'air; il se transforme alors peu à peu en un corps blanc qui n'est plus explosible.

L'acide carbonique, absolument sec, est sans action; humide, il transforme ce composé en une poudre blanche. La potasse en solution concentrée décompose l'azoture de mercure, surtout à chaud ; il se produit tout d'abord une poudre jaune; mais, si l'on prolonge l'ébullition, on peut obtenir tout l'azote sous forme d'ammoniaque.

L'ammoniaque paraît agir de même.

L'action du carbonate d'ammoniaque est beaucoup plus rapide ; l'azoture de mercure se trouve rapidement transformé en une poudre d'abord jaune, puis blanche avec un dégagement de chaleur sensible.

L'acide sulfurique concentré décompose ce corps avec une violente explosion.

L'acide sulfurique étendu le décompose à chaud en donnant un sulfate ammoniacal et un sel basique. L'acide azotique concentré agit d'une façon analogue. L'acide chlorhydrique donne du sel ammoniac, du calomel et du bichlorure de mercure.

Sa composition répond à la formule $AzHg^3$.

On peut obtenir par l'action, non plus de l'ammoniaque, mais des sels ammoniacaux, sur l'oxyde de mercure, un certain nombre de composés, qui peuvent être considérés, soit comme des combinaisons d'azoture de mercure avec des sels mercuriques, soit comme des sels de mercurammonium ; c'est sous ce dernier point de vue que nous les envisagerons.

PHOSPHURE DE MERCURE.

Le phosphore en vapeur transforme le sous-chlorure de mercure en phosphure; cette réaction, indiquée par Davy, peut servir à préparer ce phosphure.

On peut aussi, d'après Thomson, faire passer un courant de phosphure d'hydrogène dans une solution d'azotate mercureux. L'action du phosphore, en présence de l'eau sur l'oxyde de mercure, donne à la fois du phosphure et du phosphate ; ce n'est pas un bon procédé. Rose recommande pour la préparation de ce corps l'emploi d'un courant de phosphure d'hydrogène sur du calomel sec et légèrement chauffé ; dans ces conditions, le phosphure formé se sublime.

C'est un corps d'une teinte généralement foncée, mais sur laquelle les divers auteurs ne sont pas très d'accord, probablement parce qu'ils ont eu affaire à des composés différents. Il est brun, d'après Davy, brun d'après Thomson, d'un jaune orangé d'après Rose. Il se décompose en ses éléments, quand on le chauffe. Même à la température ordinaire, il s'oxyde lentement à l'air.

Ce composé présente la propriété correspondante de celle du composé azoté ; comme lui, il peut s'unir aux chlorures, bromures et iodures de mercure pour former des combinaisons analogues, que l'on peut envisager comme des combinaisons phosphorées.

ARSÉNIURE DE MERCURE.

On a peu de données précises sur ce corps. D'après Drauty (*J. Chem. med.*, XII, 650), lorsqu'on chauffe un mélange d'acide arsénieux et d'oxyde de mercure, avec du charbon, il se forme un amalgame qui se sublime ; le produit ainsi volatilisé ne serait qu'un mélange et non une combinaison, d'après Lassaigne. Berymaur chauffe, pour obtenir l'arséniure de mercure, l'arsenic et le mercure ensemble.

Il se forme, d'après lui, une combinaison de 5 parties de mercure pour 1 d'arsenic.

D'après Bœttger, si l'on traite l'acide arsénieux par l'amalgame de sodium, la masse s'échauffe et il se dépose une poudre noire, qui est de l'arsenic et non de l'arséniure de mercure.

L'existence de ce corps n'est donc pas établie ; on connaît beaucoup mieux les combinaisons de ce corps avec les sels haloïdes de mercure.

ARSÉNIOCHLORURES DE MERCURE.

On en connaît trois dont les compositions sont représentées par les formules

$$Hg^3As,3\,HgCl,$$
$$Hg^2As,2\,HgCl,$$
$$HgAs,HgCl.$$

Arséniochlorure Hg^3As, 3 HgCl. — L'hydrogène arsénié donne un précipité d'un brun jaunâtre avec les solutions de bichlorure de mercure. Il est assez altérable et se décompose à la longue en présence de l'eau en mercure, acide arsénieux et acide chlorhydrique. En présence d'une petite quantité de bichlorure de mercure, il est plus stable.

Arséniochlorure, Hg^2As,2 HgCl. — On l'obtient en chauffant au bain-marie 3 parties de bichlorure de mercure et 1 partie d'arsenic. C'est une masse d'un jaune brun, composée de grandes lamelles rouges et de cristaux dendritiques bruns. Les lamelles constituent l'arséniochlorure Hg^2As,2 HgCl. Les autres cristaux sont composés de l'arséniochlorure suivant. L'eau le décompose, surtout à chaud, en mercure, arsenic, acides chlorhydrique et arsénieux. Berzelius l'a aussi obtenu, en distillant un mélange d'arsenic et de calomel. Le produit ainsi obtenu était moins pur.

Arséniochlorure HgAs,HgCl. — Ce sont les cristaux dendritiques obtenus en même temps que le composé précédent; ils sont jaunes. L'eau les décompose en mercure, arsenic et trichlorure d'arsenic.

CHLOROPHOSPHURE DE MERCURE.

Lorsque l'on fait passer un courant d'hydrogène phosphoré à travers une solution de bichlorure de mercure, ce gaz est absorbé; il se forme en même temps un précipité noir qui devient jaune après quelque temps. Si l'on a eu soin d'éviter un excès de phosphure d'hydrogène et la présence de l'air, il ne se forme ni acide phosphoreux, ni acide phosphorique. Le précipité est lavé rapidement à l'eau froide, puis séché dans le vide. C'est une poudre jaune dont la composition répond à la formule $PhHg^3$,3 HgCl,3 HO. La chaleur la décompose en dégageant de l'acide chlorhydrique, parfois de l'hydrogène et du phosphure d'hydrogène. L'eau chaude le décompose en mercure et acides chlorhydrique et phosphoreux.

BROMOPHOSPHURE MERCURIQUE.

C'est un composé analogue au précédent, mais d'un jaune plus foncé.

SELS A ACIDES DE LA FAMILLE DU SOUFRE

HYPOSULFITES.

HYPOSULFITE MERCUREUX.

Quand on traite un sel de mercure par de l'hyposulfite de soude, on obtient un précipité tantôt blanc ou jaune (sel mercurique), tantôt noir (sel mercureux). Le composé blanc ou jaune est, d'après Rose, une combinaison de sulfure de mercure et du sel mercurique employé. Le composé noir est du sulfure de mercure. On ne connaît pas d'hyposulfite mercureux, mais on connaît un corps qui peut être considéré comme un hyposulfite double de mercure et de cuivre.

HYPOSULFITE DOUBLE DE CUIVRE ET DE MERCURE.

Quand on traite l'hyposulfite double de bioxyde de mercure et de potassium par une dissolution de sulfate de cuivre, on obtient un précipité d'un brun rouge qui a pour composition :

$$5(Cu^2O,S^2O^2)3(Hg^2O,S^2O^2).$$

On l'obtient aussi par l'action du bichlorure de cuivre en solution concentrée et chaude sur le sulfure de mercure récemment précipité (Rammelsberg, *Pogg.*, LVI, 319).

HYPOSULFITE MERCURIQUE.

On ne le connaît pas à l'état libre : l'hyposulfite de soude donne avec les sels mercuriques un précipité d'un blanc plus ou moins jaune, qui est une combinaison du sel mercurique et du sulfure de mercure ; mais on connaît des combinaisons représentant des hyposulfites doubles de bioxyde de mercure et d'autres métaux alcalins en alcalino-terreux.

HYPOSULFITE DOUBLE D'AMMONIAQUE ET DE MERCURE.

Il s'obtient en dissolvant de l'oxyde de mercure dans de l'hyposulfite d'ammoniaque. Il est facilement décomposé ; on l'obtient sous forme d'aiguilles

prismatiques en le précipitant de sa solution par de l'alcool. Il a pour formule

$$4(AzH^4O,S^2O^2),HgO,S^2O^2 + 2HO.$$

HYPOSULFITE DOUBLE DE POTASSE ET DE BIOXYDE DE MERCURE.

On le prépare en dissolvant 2 parties d'oxyde rouge de mercure dans 5 parties d'hyposulfite de potasse dissous dans 24 parties d'eau. Cette dissolution se fait bien à 100 degrés. Par refroidissement on obtient des aiguilles blanches que la lumière décompose ; elles noircissent sous son action (Kirchhoff).

HYPOSULFITE DOUBLE DE SOUDE ET DE MERCURE.

On le prépare comme le sel correspondant de potassium, mais il est moins stable et on ne peut l'obtenir à l'état cristallin (Rammelsberg).

HYPOSULFITE DOUBLE DE BARYTE ET DE MERCURE.

Ce sel se prépare comme les précédents ; peu stable et incristallisable.

HYPOSULFITE DOUBLE DE CHAUX ET DE MERCURE.

Même préparation ; peu stable, incristallisable.

HYPOSULFITE DOUBLE DE STRONTIANE ET DE MERCURE.

Même préparation ; peu stable, incristallisable.

PENTATHIONATES.

Les pentathionates mercureux et mercuriques ne sont pas connus. Lorsqu'on traite le nitrate mercureux par de l'acide pentathionique, on obtient un précipité jaune (?) qui noircit peu à peu par l'ébullition. Avec le bichlorure de mercure on obtient un précipité jaune qui contient du soufre, du sulfure et du chlorure de mercure (Kessler).

TÉTRATHIONATES.

L'acide tétrathionique donne avec les sels mercureux et mercuriques des réactions analogues à celles de l'acide pentathionique. On ne connaît donc pas de tétrathionates de mercure.

TRITHIONATES.

L'acide trithionique précipite en jaune le nitrate mercureux, mais un excès d'acide fait devenir noir le précipité. Avec les sels mercuriques, l'acide trithionique donne un précipité blanc, combinaison de sulfure de mercure et du sel mercurique employé. Le précipité contient en outre du soufre libre.

HYPOSULFATES.

HYPOSULFATE MERCUREUX.

On l'obtient en dissolvant de l'oxyde mercureux dans de l'acide hyposulfurique. Par évaporation la liqueur cristallise. Ces cristaux sont assez altérables ; quand on les chauffe, on obtient du mercure libre, du sulfate mercureux et de l'acide sulfurique. Ils sont très peu solubles dans l'eau et sont en partie décomposés par elle, surtout à chaud. L'acide azotique les dissout facilement.

HYPOSULFATE MERCURIQUE.

Le procédé qui sert à préparer l'hyposulfate mercureux ne réussit pas pour ce sel : l'oxyde mercurique transforme l'acide hyposulfurique en sulfate mercureux et acide sulfurique. Cependant, en employant un excès d'oxyde, on obtient un hyposulfate basique dont la composition répond à la formule

$$4\,HgO,HgOS^2O^5.$$

SULFITES DE MERCURE.

Les sulfites de mercure ont été surtout étudiés par Péan de Saint-Gilles. Le sulfite mercureux possède difficilement une composition bien définie. Les sulfites mercuriques sont mieux connus (Péan de Saint-Gilles, *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXVI, 80).

SULFITE MERCUREUX.

D'après Rammelsberg, en faisant passer un courant d'acide sulfureux sur de l'oxyde mercurique pur, en suspension dans l'eau, jusqu'à ce que la couleur jaune de l'oxyde se soit transformée en blanc, on trouve que l'eau mère contient

du sulfate mercureux, tandis que le sel blanc est du sulfite mercureux ayant pour formule

$$2(Hg^2O),3(SO^2),$$

ou bien

$$3(Hg^2O),4(SO^2).$$

Ce sel devient facilement gris brunâtre par la dessiccation, perd de l'acide sulfureux, et se réduit en sulfate en même temps que du mercure métallique est éliminé. Chauffé dans un tube, il devient blanc, fond en un liquide rouge brun, dégage beaucoup d'acide sulfureux, et donne un sublimé formé de mercure et de sulfate mercureux. Bouilli avec de l'eau, le sel se décompose, l'eau mère renferme de l'acide sulfurique et il se dépose du mercure. Un excès d'acide sulfureux transforme l'oxyde mercurique en sulfate mercureux (Vogel).

SULFITES MERCURIQUES.

D'après P. de Saint-Gilles, lorsqu'on suspend l'action de l'acide sulfureux au moment où l'oxyde mercurique blanchit, et qu'on filtre immédiatement la liqueur, cette liqueur ne forme aucun précipité dans l'acide chlorhydrique froid, et ne contient aucune trace d'acide sulfurique. En évaporant la solution chlorhydrique afin d'en dégager tout l'acide sulfureux, on y détermine avec la potasse un précipité volumineux d'oxyde mercurique, ne présentant pas de traces de réduction. Pour bien manifester ce dernier caractère, il importe de soumettre la liqueur à une ébullition un peu prolongée, car l'acide sulfureux, qui ne se dégage qu'assez lentement, empêche la formation du précipité en donnant lieu à la production d'un sulfite double non précipitable par les alcalis.

Ces faits établissent déjà d'une manière certaine l'existence d'un sulfite mercurique et non pas mercureux, dans la solution sulfureuse de l'oxyde mercurique.

Les sulfites alcalins en dissolution concentrée, et principalement les sulfites de soude et d'ammoniaque, beaucoup plus solubles que le sulfite de potasse, réduisent plus ou moins complètement les oxysels mercuriques à l'état de sous-sels mercureux, puis de mercure métallique, ou, plus rarement, à l'état de sulfure. La liqueur devient acide et renferme de l'acide sulfureux libre.

Cette réduction est évitée, ou tout au moins retardée, lorsque le sulfite est en dissolution très étendue, et que l'oxysel mercurique est neutre ou basique, en solution concentrée ou à l'état solide. Dans ce cas, l'ébullition détermine toujours la réduction à l'état métallique, avec dégagement d'acide sulfureux, quelle que soit la dilution des liqueurs.

Les sulfites alcalins, en solution concentrée ou étendue, ne réduisent jamais à froid les sels haloïdes mercuriques ; leur réaction, dans cette circonstance, donne presque toujours naissance à des sels doubles d'une stabilité et d'une netteté remarquables.

La liqueur qu'on obtient en dissolvant le mercure dans une quantité d'acide nitrique, suffisante pour suroxyder aussi exactement que possible la totalité du métal, consiste en un mélange à proportions variables d'azotate neutre et d'azotate bibasique. Lors donc qu'on verse dans cette liqueur un sulfite alcalin en dissolution assez étendue pour que la tendance réductrice de l'acide sulfureux ne l'emporte pas sur son affinité pour l'oxyde mercurique, il se produit un double échange, et l'on obtient immédiatement un précipité blanc, lourd et caséeux de sulfite mercurique, dans lequel la proportion de la base varie entre les rapports HgO,SO^2 et $(HgO)^2,SO^2$, suivant la composition du nitrate mercurique employé.

SULFITES MERCURIQUES DOUBLES.

Les sulfites alcalins, au contact des sels haloïdes mercuriques, ne donnent jamais lieu, ainsi qu'on a pu le remarquer, à une réduction complète, à la production du sulfite mercurique simple. Selon la nature de l'alcali, du sulfite et celle du corps halogène combiné au mercure, on peut obtenir deux espèces distinctes de sels doubles, ou bien un sulfite double qui se forme en même temps qu'un sel haloïde double, ou bien une combinaison du sulfite alcalin avec le sel mercurique employé. Ces deux réactions s'expliquent aisément par la tendance bien connue des chlorure, iodure et cyanure mercuriques à se combiner non seulement avec des sels de même espèce, mais aussi avec un grand nombre d'oxysels.

Lorsqu'on met de l'oxyde mercurique en contact avec la dissolution d'un sulfite alcalin, l'oxyde se dissout en éliminant la moitié de la base alcaline, et en produisant un sel double identique avec celui qu'on obtient par double échange, en employant le chlorure mercurique.

Le chlorure mercureux est instantanément dédoublé, par les sulfites, en mercure métallique et en sel mercurico-alcalin, exactement comme sous l'influence des cyanures. L'acide sulfureux n'agit là nullement en vertu de son pouvoir réducteur, et l'on s'assure aisément de ce fait en constatant que la liqueur ne contient pas d'acide sulfurique après la réaction.

Dans des circonstances semblables, les oxysels mercureux sont réduits avec dégagement d'acide sulfureux et dépôt de sulfure noir.

Les sulfites doubles mercuriques sont tous solubles dans l'eau ; leur solution se comporte de la manière suivante avec les différents réactifs :

La potasse caustique, les phosphates, carbonates, oxalates, tartrates, cyanoferrures et cyanoferrides alcalins n'y forment pas de précipité.

L'acide sulfhydrique et les sulfures alcalins y déterminent un précipité jaune orangé, qui noircit par l'addition d'une plus grande quantité de réactif.

L'acide chlorhydrique en dégage tout l'acide sulfureux par une ébullition prolongée, sans qu'il se produise de réduction.

Chauffés dans un tube, les sels doubles dégagent tous de l'eau de cristallisation.

L'action de l'eau bouillante sur les sulfites doubles est très intéressante ; dis-

sous dans l'eau pure, ils se réduisent brusquement en dégageant de l'acide sulfureux, lorsqu'on porte la liqueur à l'ébullition. Il se dépose en même temps un précipité blanc grisâtre qui noircit rapidement et laisse un résidu de mercure en gouttelettes. Le précipité blanc est du sulfate mercureux qui se trouve à son tour réduit par l'acide sulfureux non suroxydé ; ces deux réactions consécutives peuvent s'exprimer ainsi :

$$2(HgO,SO^2,KO,SO^2) = Hg^2O,SO^3 + KO,SO^2 + KO,2SO^2 = 2Hg + 2(KO,SO^3) + 2SO^2.$$

En présence des chlorures, les phénomènes sont tout différents. En effet, lorsqu'on ajoute à la dissolution d'un sulfite double mercurique un chlorure soluble quelconque, non susceptible toutefois d'être réduit par l'acide sulfureux ou par les sulfites, le sel double ne se décompose plus par l'ébullition.

SULFITE MERCURICO-POTASSIQUE, $HgO,SO^2;KO,SO^2,HO$.

Le sulfite de potasse ne paraît se combiner qu'en une seule proportion avec le sulfite mercurique en dissolutions saturées ; la liqueur dépose bientôt une masse considérable de petites aiguilles blanches groupées en faisceaux. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, et sa dissolution est neutre au papier de tournesol.

SULFITES MERCURICO-SODIQUES.

Le sulfite de soude se combine avec le sulfite mercurique en deux proportions différentes, et produit les sulfites doubles suivants :

Sulfite A. $HgO,SO^2;NaO,SO^2,HO$. — Le mélange de chlorure mercurique et de sulfite de soude n'abandonne pas de cristaux, parce que les sels doubles qui se forment sont plus solubles que le sel double de potasse.

En versant le chlorure mercurique dans un excès de sulfite, et en évaporant la liqueur, on obtient de petits cristaux en tables rhomboédriques bien définies, qui correspondent, par leur composition, au sulfite mercurico-potassique.

Leur solution est également sans action sur le papier de tournesol, et l'iodure de potassium ne le précipite pas.

Sulfite B. $(HgO,SO^2);NaO,SO^2,HO$. — Si l'on emploie des dissolutions saturées à chaud de sulfite de soude et de chlorure mercurique en excès, il se produit un commencement de réduction, et la liqueur devient trouble par le dépôt d'une certaine quantité de chlorure mercureux. Mais, en filtrant cette liqueur encore chaude, on obtient, par le refroidissement, une masse compacte d'aiguilles mal définies, qui constituent un second sulfite double renfermant une fois plus de sulfite mercurique que le précédent. Ce sel est beaucoup plus soluble que le sulfite A, surtout à chaud, et sa solution présente une réaction for-

tement alcaline au papier de tournesol. L'iodure de potassium y forme un précipité rouge-écarlate d'iodure mercurique, représentant la moitié du mercure du sulfite double ; la potasse caustique n'agit pas à froid sur ce sel, non plus que sur les autres sulfites doubles ; mais si, après avoir employé ce réactif, on chauffe la liqueur, il se dépose un volumineux précipité jaune qui correspond au quart du mercure combiné.

SULFITE AMMONIQUE ET CHLORURE MERCURIQUE, $2(AzH^3HO,SO^2),(HgCL)$.

Dans des circonstances semblables à celles qui donnent naissance aux sulfites doubles de soude et de potasse, le sulfite d'ammoniaque se combine directement au chlorure mercurique. Ce composé cristallise en paillettes nacrées, du mélange des deux sels, et la manière de l'obtenir en plus grande quantité consiste à verser le chlorure mercurique saturé à chaud dans le sulfite d'ammoniaque froid. Le sel double, porté à l'ébullition dans l'eau pure, se réduit avec dégagement d'acide sulfureux et dépôt de calomel.

SULFITE MERCURICO-CUPRIQUE.

Avec le sulfite cuprosocuprique et le cyanure de mercure, on détermine une réaction qui produit, par double échange, du cyanure cuivreux blanc et cailleboté, et un nouveau sulfite double, mercurique et cuivrique :

$$\underbrace{Cu^2O,SO^2;\ CuO,SO^2,5\,HO)}_{\text{Sulfite cuprosocuprique.}} + HgCy = Cu^2Cy + \underbrace{(HgO,SO^2;\ CuO,SO^2)}_{\text{Sulfite mercuricocuprique.}} + 5\,HO.$$

Ce dernier composé, qui, par sa formule, se rapporte à la fois aux deux séries du cuivre et du mercure, se distingue par plusieurs propriétés fort remarquables. Il se dissout dans l'eau en toutes proportions ; sa solution est bleue, et se décompose à l'ébullition comme celles des autres sulfites mercuriques doubles. Traitée par la potasse caustique, elle donne un précipité bleu pur d'hydrate cuivrique, tout l'oxyde mercurique restant dissous à l'état de sulfite double potassique.

SULFATES DE MERCURE.

On connaît divers sels de ce genre : sulfates mercureux basique (?), neutre acide ; sulfates mercuriques neutre, basique, et des combinaisons de quelques-uns de ces sels avec d'autres corps.

Péan de Saint-Gilles, *Ann. de chim. et de phys.*, t XIII 39.

SULFATE MERCUREUX, Hg^2O,SO^3.

Ce composé s'obtient en chauffant doucement 2 parties de mercure avec 1 ou 2 parties d'acide sulfurique. On s'arrête avant que la totalité du mercure soit attaquée, on retire le sel blanc formé et on le lave à l'eau froide. Il faut ensuite le sécher avec précaution pour éviter la formation de sulfate mercurique. Planche a indiqué la préparation suivante : on triture, dans un mortier, 18 parties de sulfate mercurique neutre humecté de 6 parties d'eau avec 11 parties de mercure. La masse est ensuite lavée et séchée (*Ann. de chim.*, LXVI, 168).

On a aussi proposé de précipiter l'azotate mercureux par l'acide sulfurique ou par du sulfate de soude; on peut aussi triturer l'azotate et le sulfate dans un mortier, puis laver la masse obtenue, le sulfate de soude formé est éliminé; le sulfate mercureux, beaucoup moins soluble, reste seul.

Le sulfate mercureux est une poudre blanche, assez dense, cristallisée. Il fond au rouge sombre, en se décomposant; il se dégage de l'acide sulfureux et de l'oxygène. L'eau bouillante décompose ce corps à la longue et le transforme en sulfate mercureux acide, mercure, et en une poudre jaune que Rose considère comme un sulfate trimercurique, tandis que Proust et Donovan la considèrent comme un sulfate mercureux basique. Kane n'a pas obtenu, par l'action de l'eau froide ou chaude, de sulfate basique, soit mercureux, soit mercurique (*Ann. de chim. et de phys.*, LXXII, 273).

Une partie de sulfate mercureux se dissout dans 500 parties d'eau froide et dans 300 parties d'eau bouillante. Il est soluble dans l'acide azotique étendu; l'acide sulfurique le précipite de cette dissolution. L'acide sulfurique concentré et chaud le dissout; par refroidissement, des cristaux se déposent; l'eau le précipite de cette dissolution.

SULFATE MERCUREUX BASIQUE (?).

D'après Proust et Donovan, la poudre jaune, obtenue, comme il a été dit plus haut, par la décomposition du sulfate mercureux neutre par l'eau à 100 degrés, est un sulfate mercureux basique. Rose et Kane ne partagent pas cette opinion; ils sont, d'ailleurs, en désaccord l'un avec l'autre.

SULFATE MERCUREUX ACIDE.

Ce composé, qui a pour formule $Hg^2O,HO,2SO^3$, a été obtenu par Braham (*Chem. News*, XLII, 163) dans l'action de l'acide sulfurique contenant un peu d'acide azotique sur le mercure. Ce sont des prismes rhombiques, altérables à l'air. Les cristaux obtenus par refroidissement d'une dissolution de sulfate mercureux dans l'acide sulfurique concentré ne sont-ils pas aussi constitués par du sulfate acide?

SULFATE MERCURIQUE, HgO,SO³.

Ce composé s'obtient en chauffant du mercure avec une fois et demie son poids d'acide sulfurique; avec une quantité moindre, on ne peut éviter la présence de sulfate mercureux. Il est bon, même avec une fois et demie d'acide sulfurique, d'ajouter, vers la fin de l'opération, un peu d'acide nitrique, pour peroxyder la petite quantité de sel mercureux qui a pu se produire. On reconnaît d'ailleurs la présence du sulfate mercureux dans le sulfate mercurique en dissolvant ce sel dans de l'acide chlorhydrique concentré; il y a un résidu blanc, si le sel employé contenait du sulfate mercureux; on vérifie, d'ailleurs, que ce dépôt ne noircit pas la potasse.

Le sulfate mercurique neutre est une poudre blanche cristalline; elle est anhydre. Ce sulfate se décompose au rouge en mercure, oxygène et acide sulfureux. Le charbon le réduit à une température relativement basse en donnant de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux.

Action des hydracides. — Cette action est très différente, selon que l'on opère avec ces acides à l'état de dissolutions ou à l'état de gaz anhydres. Les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, ainsi que l'acide cyanhydrique en dissolution, déplacent l'acide sulfurique du sulfate de mercure, en donnant le composé haloïde de mercure correspondant. L'acide cyanhydrique anhydre en vapeur n'agit qu'à chaud sur le sulfate mercurique, en donnant, si l'on chauffe modérément, du cyanure de mercure et de l'acide sulfurique; si l'on chauffe davantage, il se forme du sulfate mercureux. Les gaz acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique ont une action spéciale; ils forment des combinaisons qui seront décrites un peu plus loin.

L'eau décompose le sulfate mercurique neutre en donnant une poudre jaune de sulfate tribasique.

D'après Berzelius, l'acide chlorhydrique anhydre que l'on fait arriver sur le sulfate de mercure à la température ordinaire est sans action; mais, quand on chauffe le sel en un point, la décomposition commence et continue graduellement, sans avoir besoin d'une application ultérieure de la chaleur, jusqu à ce que tout se soit converti en un mélange de chlorure mercurique et d'acide sulfurique hydraté. Comme ce chlorure est plus volatil que l'acide sulfurique, on peut l'en séparer par la sublimation à une température convenable. Les acides iodhydrique et cyanhydrique se comportent d'une manière analogue.

D'après M. Ditte (1), quand on fait passer à la température ordinaire un courant d'acide chlorhydrique pur et sec sur du sulfate de mercure, également bien sec et pulvérisé, le poids du sulfate n'augmente que d'une fraction entièrement faible (1/200 environ de sa valeur), il y a simple condensation d'un petite quantité du gaz par la matière pulvérulente; mais, si 'on vient à chauffer, même fai-

(1) Ditte, *Ann. de chim. et de phys.*, 5ᵉ sér., t. XVII, p. 120.

blement, en un point, le tube qui la renferme, l'absorption de l'acide chlorhydrique devient immédiate; elle s'effectue avec dégagement de chaleur, s'accélère si l'on continue à chauffer doucement, et bientôt, si l'on porte un des points du tube à une température voisine de celle à laquelle le chlorure de mercure HgCl se volatilise, la matière fond en ce point, puis elle se réduit en vapeurs.

L'absorption de l'acide chlorhydrique se ralentit bientôt; mais des pesées successives de la matière indiquent que celle-ci continue à fixer du gaz acide tant qu'on la chauffe légèrement, car aucune réaction ne se produit à froid.

Quand la saturation par l'acide chlorhydrique est complète, les cristaux formés présentent la composition suivante :

$$HgO,SO^3,HCl.$$

Ces cristaux, très hygrométriques, se dissolvent dans l'eau sans décomposition apparente, c'est-à-dire sans déposer de sous-sulfate de mercure jaune orangé. La matière fondue se prend par le refroidissement en une masse feuilletée; elle se volatilise entièrement sous l'action de la chaleur, sans dégager d'acide chlorhydrique, et se transforme tout entière en cristaux.

L'acide bromhydrique, agissant sur le sulfate neutre de mercure, ne l'attaque pas non plus à la température ordinaire, et l'on n'observe ici encore qu'une faible condensation de gaz; mais vient-on à chauffer en un point, la combinaison est immédiate; elle s'effectue avec un dégagement de chaleur tel, qu'au lieu de continuer à chauffer, il faut modérer la réaction, en maintenant dans l'eau froide le tube où elle s'effectue. La matière se colore très légèrement en jaune, et, au bout de peu de temps, elle a fixé tout l'acide bromhydrique qu'elle est capable d'absorber, et elle cesse d'augmenter de poids sous l'influence du courant gazeux: sa composition est alors représentée par la formule SO^3HgO, HBr.

Cette combinaison de sulfate et d'acide bromhydrique fond sous l'action de la chaleur, mais avec moins de facilité que le composé correspondant de l'acide chlorhydrique; elle donne un liquide clair, légèrement jaune. Ce liquide bout moins facilement que le SO^3HgO,HCl, en donnant des vapeurs jaunes.

Quand on mélange de l'acide sulfurique monohydraté et du chlorure de mercure HgCl purs, en quantités proportionnelles à leurs équivalents, on n'observe rien à la température ordinaire; mais, dès qu'on chauffe légèrement, tout en agitant le mélange avec une tige de platine, la combinaison s'effectue et la matière se solidifie. Si l'on chauffe un peu plus fort, on voit se produire d'épaisses fumées, qui se condensent en aiguilles blanches, dont la composition répond à la formule $HgOSO^3,HCl$. Tout se volatilise sans résidu. Il y a donc union simple entre l'acide sulfurique et le sel de mercure, ou tout au moins il se forme un composé volatil contenant tous les éléments du sel et de l'acide, et qui est précisément celui que l'on obtient dans l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur le sulfate de mercure sec. Cette combinaison est très soluble à chaud dans l'acide sulfurique monohydraté, et une dissolution concentrée à chaud se solidifie en masse quand on la laisse refroidir.

L'action de l'acide iodhydrique est différente; un mélange à équivalents

égaux d'iodure de mercure HgI et d'acide sulfurique monohydraté ne présente aucune réaction à froid. Quand on chauffe, il y a décomposition partielle, de l'iode se dégage, ainsi que de l'iodure de mercure, qui se dépose en cristaux jaunes sur les parois du tube, et l'on obtient du sulfate de mercure (1), mais on n'observe pas la formation d'un produit volatil, renfermant tous les éléments de l'acide sulfurique et ceux de l'iodure de mercure, à la fois.

SULFATE MERCURIQUE BASIQUE, $3HgO,SO^3$.

On l'obtient en traitant le sulfate neutre par une grande quantité d'eau bouillante; on obtient aussi une poudre jaune, de densité 6,44, peu soluble dans l'eau ($0^{gr},5$ par litre à froid; $1^{gr},6$ à 100 degrés).

Le chlore le décompose lentement à la température ordinaire, en donnant la même réaction qu'avec l'oxyde.

Le sous-sulfate de mercure $3HgO,SO^3$, bien desséché et soumis à l'action d'un courant d'acide chlorhydrique, absorbe ce gaz à la température ordinaire et avec un dégagement considérable de chaleur; le sel jaune orangé se transforme en une masse blanche cristalline, et, si l'on ne prend pas des précautions pour prévenir un échauffement trop considérable, on voit apparaître, sur les parois du tube, des gouttelettes d'eau qui indiquent un commencement de décomposition. Sa formule est $SO^3,3HgO,3HCl$.

Le sous-sulfate de mercure, comme le sulfate neutre, s'est donc simplement combiné à de l'acide chlorhydrique en en fixant un nombre d'équivalents égal à celui d'oxyde qu'il contient.

Lorsqu'on vient à chauffer progressivement cette combinaison nouvelle, on voit bientôt apparaître, sur les parties froides des parois du tube, des gouttelettes d'eau.

Le composé $SO^3,3HgO,3HCl$ s'est détruit sous l'influence de l'élévation de température, en donnant de l'eau, du chlorure de mercure HgCl la combinaison de sulfate neutre et d'acide chlorhydrique précédemment étudiée.

Le sous-sulfate de mercure absorbe immédiatement à froid le gaz acide bromhydrique, et cela avec une élévation considérable de température; ce sel jaune se change en une masse blanche cristallisée, et, comme dans le cas précédent, il faut maintenir le tube plongé dans de l'eau froide, pour permettre à la réaction de s'accomplir sans décomposition. Il se forme, dans ces circonstances, une combinaison tout à fait de même ordre que celle qui se produit avec l'acide chlorhydrique; sa formule est $SO^3,3HgO,3HBr$.

(1) Souville admet l'existence d'un composé $HgOSO^3,2HgI$ qui se produirait dans l'action de l'acide sulfurique sur l'iodure de mercure, et que la chaleur décomposerait, comme l'eau, en sulfate et en iodure.

SULFATE MERCUROSO-MERCURIQUE, $Hg^2O,SO^3,2\,HgO,SO^3$.

D'après Brooke (Pogg., LXVI, 63), on obtient un composé répondant à cette formule en traitant du nitrate mercuroso-mercurique par du sulfate de soude à une douce chaleur. Ce composé est insoluble dans l'eau froide; il est décomposé à froid par l'acide chlorhydrique.

SULFATE DOUBLE DE POTASSE ET DE MERCURE.

Hirzel prépare ce sel soluble en dissolvant, à chaud, 1 équivalent de sulfate mercurique anhydre dans de l'acide sulfurique, puis ajoutant 1 équivalent de sulfate de potasse; il se forme d'abord un précipité, mais il se redissout; si l'on ajoute alors de l'eau jusqu'à ce qu'il se forme un trouble permanent et qu'on laisse refroidir la liqueur lentement, on obtient des cristaux clinorhombiques, dont la composition peut être représentée par la formule

$$KO,SO^3,3(HgO,SO^3),2\,HO.$$

Le sulfate mercurique se combine avec le sulfure, le chlorure, l'iodure et le phosphure de mercure.

SULFATE ET SULFURE MERCURIQUES.

Lorsqu'on traite une dissolution de sulfate acide mercurique par une quantité d'hydrogène sulfuré insuffisante pour transformer tout le sulfate en sulfure, on obtient un précipité blanc qui possède la composition $HgS(2\,HgO)SO^3$.

SULFATE ET CHLORURE MERCURIQUES.

Le sulfate mercurique n'est pas fusible; son mélange avec le bichlorure de mercure donne un sel double fusible (Mohr, *Ann. pharm.*, XXXI, 183).

SULFATE ET IODURE MERCURIQUES.

Lorsque l'on chauffe l'iodure mercureux en présence de l'acide sulfurique, il se dégage de l'acide sulfureux et la liqueur abandonne par refroidissement des cristaux du composé HgI,HgO,SO^3. Ils sont décomposés par l'eau (Souville, *J. de pharm.*, XXVI, 174).

SULFATE ET PHOSPHURE MERCURIQUES.

On l'obtient sous forme d'un précipité jaune dense en faisant passer un courant d'hydrogène phosphoré dans une solution de sulfate mercurique. On lave à l'eau froide et on le sèche dans le vide. Sa composition peut être représentée par la formule

$$PhHg^3 + 2(3\,HgO,2SO^3),4\,HO.$$

SÉLÉNITE MERCUREUX.

Les sélénites alcalins et l'acide sélénieux donnent un précipité blanc avec l'azotate mercureux. Ce corps est fusible en un liquide brun, qui devient jaune-citron en se solidifiant. On peut le distiller sans décomposition. L'acide chlorhydrique le transforme en chlorure mercurique, le sélénium restant en partie à l'état d'acide sélénieux; cependant un peu de sélénium le précipite (Berzelius).

SÉLÉNITE MERCURIQUE.

On connaît un monosélénite et un bisélénite.

Sélénite HgO,SeO^2. — On l'obtient par double décomposition, ou bien directement, par l'action de l'acide sélénieux sur l'oxyde mercurique. C'est une poudre blanche à peu près insoluble dans l'eau.

Sélénite $HgO,2\,SeO^2$. — On l'obtient directement en évaporant la liqueur filtrée qui provient de l'attaque de l'oxyde mercurique par l'acide sélénieux. Ce sont de longs prismes striés longitudinalement et contnant une assez grande quantité d'eau de cristallisation. Il est très soluble dans l'eau, à peine dans l'alcool.

SÉLÉNIATE MERCUREUX.

Le séléniate de soude donne, avec l'azotate mercureux, un précipité blanc, qui jaunit quand on le lave, et correspond alors à la formule

$$6\,Hg^2O,5,SeO^3.$$

SÉLÉNIATE MERCURIQUE.

On l'obtient directement en faisant bouillir de l'acide sélénique en présence d'oxyde mercurique : en évaporant la liqueur, on obtient le composé HgO,SeO^3,HO. Il se forme en même temps un dépôt rouge qui brunit quand on le dessèche, et qui est un séléniate basique (Kœhler). Sa formule est :

$$3\,HgO,SeO^3,1/2\,HO.$$

TELLURITE DE MERCURE.

C'est un précipité jaune foncé, facilement altérable.

TELLURATE DE MERCURE.

Précipité jaune brun obtenu par l'action de l'acide tellurique sur l'azotate mercureux (Berzelius).

SELS A ACIDES DE LA FAMILLE DU CHLORE

CHLORATES.

CHLORATE MERCUREUX.

Il se prépare en dissolvant le sous-oxyde de mercure dans une dissolution d'acide chlorique. Il se dépose au bout de quelque temps sous forme de petits cristaux d'un jaune verdâtre ; il est aisément décomposé, par la chaleur, en oxygène, protoxyde et protochlorure. Il est un peu soluble dans l'eau bouillante. Waechter l'a obtenu sous forme de longues aiguilles transparentes, solubles dans l'eau et dans l'alcool ; elles sont anhydres. Elles se décomposent en partie lorsqu'on les laisse exposées à l'air ; de transparentes qu'elles étaient, elles deviennent opaques, et elles ne sont plus entièrement solubles dans l'eau. Leur formule est $HgOClO^5$ (Vauquelin, *Ann. de chim.*, XCV, 103 ; Waechter, *J. pr. Chem.*, XXX, 321).

CHLORATE MERCURIQUE.

Il s'obtient, d'après Vauquelin, en dissolvant, à une température peu élevée, de l'oxyde mercurique dans de l'acide chlorique. La solution cristallise par refroidissement. Ce sont de petites aiguilles facilement décomposées, par la cha-

leur, en oxygène, calomel et mercure. Il est déliquescent à l'air; il jouit d'une propriété commune à un grand nombre de chlorates : mélangé à des corps combustibles, il détone sous le choc du marteau.

On a indiqué un autre procédé de préparation, un peu plus long, mais qui permet de ne pas passer par l'intermédiaire de l'acide chlorique : il consiste à chauffer de l'oxyde rouge de mercure avec de l'eau de chlore ajoutée peu à peu. Il se forme dans cette réaction à la fois de l'oxychlorure, du bichlorure et du chlorate de mercure. L'oxychlorure se précipite le premier et on s'en débarrasse par filtration. Le bichlorure de mercure cristallise ensuite et le chlorate de mercure reste en solution ; on le fait cristalliser. Il est soluble dans 4 parties d'eau.

Ce sont de petits cristaux quadratiques d'après Waechter, rhombiques d'après Topsöe et isomorphes du bromate mercurique.

Les principaux angles de ces cristaux sont les suivants :

$\infty P \bar{\infty} : \infty P$	141° 26′
$\infty P : \infty P$	102° 51′,5
$\infty P : \infty P \breve{\infty}$	128° 36′
$\infty P \bar{\infty} : P \bar{\infty}$	129° 0′,5
$P \bar{\infty} : P \bar{\infty}$	78° 1′
$\infty P \infty : 3P \bar{\infty}$	157° 38′
$P \bar{\infty} : 3P \bar{\infty}$	151° 22′,5
$\infty P : P \bar{\infty}$	119° 28′,5
$P : P \bar{\infty}$	153° 21′

On connaît aussi un chlorate mercurique basique, ayant pour formule $2HgO,ClO^5 + HO$. Ce sont de petits octaèdres appartenant au système du prisme orthorhombique. Rapport des axes, 1 : 0,7997 : 0,6278. La densité de ces cristaux est de 5,815.

PERCHLORATE MERCUREUX.

Le sous-oxyde de mercure se dissout dans l'acide perchlorique étendu ; la solution donne par évaporation de petits prismes. Sa formule est $Hg^2OClO^7,6HO$. Cet hydrate est stable même à 100 degrés (Roscoë).

PERCHLORATE MERCURIQUE.

On l'obtient en saturant l'acide perchlorique légèrement chauffé avec l'oxyde de mercure. La solution laisse déposer, par évaporation, de petits prismes très déliquescents, cristallisés dans le système orthorhombique (Serullas, *Ann. de chim. et de phys.*, XLVI, 306).

BROMATES.

BROMATES MERCUREUX.

L'acide bromique et le sous-oxyde de mercure s'unissent en deux proportions différentes ; ils donnent le bromate Hg^2O,BrO^5 et le bromate basique $2Hg^2O,BrO^5$.

1° *Bromate* Hg^2O,BrO^5. — L'acide bromique et le bromate de potasse donnent un précipité blanc de bromate de mercure. Ce sel doit être préparé à froid et lavé rapidement à l'eau froide, car il se décompose peu à peu en présence de l'eau et se transforme en bromate basique. C'est une poudre blanche un peu soluble dans l'acide bromique ; il se dépose de cette dissolution, sous forme de petites lamelles blanches ; elles contiennent quelquefois un peu de bromate mercurique provenant d'une action secondaire, l'action oxydante de l'acide bromique sur une portion du bromate mercureux.

2° *Bromate* $2Hg^2O,BrO^5$. — On l'obtient en traitant le composé précédent par de l'eau tiède, mais non bouillante ; c'est une poudre cristalline jaune-citron. La lumière la décompose partiellement et sa teinte passe au gris. L'action de la chaleur est plus complète; elle la décompose en brome et oxyde de mercure.

BROMATE MERCURIQUE.

On l'obtient par des procédés analogues à ceux qui servent pour obtenir le chlorate. On peut dissoudre l'oxyde de mercure dans l'acide bromique, ou bien précipiter le nitrate de mercure par le bromate de potasse, ou encore traiter de l'oxyde mercurique par de l'eau bromée ; dans cette dernière préparation, on sépare le bromate du bromure formé simultanément en évaporant la solution et reprenant le résidu par de l'alcool, qui ne dissout guère que le bromure.

C'est une poudre blanche, soluble dans 650 parties d'eau froide et dans 64 parties d'eau bouillante. Le chaleur décompose ce corps avec violence, en oxygène, brome, bromure et oxyde de mercure (Rammelsberg, *Pogg.*, LV, 79).

On connaît aussi un bromate basique ayant pour formule $2HgO,BrO^5,HO$. Il cristallise dans le système orthorhombique. Rapport des axes, 1 : 0,7974 : 0,6495. Sa densité est 5,15.

Voici les principaux angles de ces cristaux :

$\infty P : \infty P \bar{\infty}$	141° 21′
$\infty P : \infty P$	102° 42′
$\infty P \bar{\infty} : P \bar{\infty}$	128° 08′
$\infty P \bar{\infty} : 1/2 P \bar{\infty}$	111° 26′
$P \bar{\infty} : P \bar{\infty}$	103° 44′
$1/2 P \bar{\infty} : 1/2 P \bar{\infty}$	137° 08′
$\infty P : P \bar{\infty}$	118° 50′
$P \bar{\infty} : \infty P \breve{\infty}$	90°
$P \bar{\infty} : P$	153° 37′
$\infty P : P$	135° 9′

IODATES.

IODATE MERCUREUX.

On obtient un précipité blanc d'iodate mercureux par double décomposition entre le nitrate mercureux et l'acide iodique ou l'iodate de potasse. Ce sel est anhydre et la chaleur le décompose en iodure de mercure, mercure et oxygène. D'après Lefort, il est décomposé, par l'acide chlorhydrique, en calomel, chlore libre et chlorure d'iode.

La solution chlorhydrique de ce corps, traitée par l'ammoniaque, donne un précipité d'iodure d'azote provenant de l'action de l'ammoniaque sur le chlorure d'iode qu'elle contient.

Ce composé est à peine soluble dans l'eau, il est plus soluble dans l'acide iodique (Rammelsberg, *Pogg.*, XLIV, 570; Lefort, *N. J. pharm.*, VIII, 5).

IODATE MERCURIQUE.

Ce sel s'obtient en précipitant, par double décomposition, l'iodate de soude et le nitrate mercurique, ou bien en versant, dans ce dernier sel, l'acide iodique dissous (Millon).

Cependant, d'après Rammelsberg, il ne se forme pas de précipité, dans ces conditions. D'après Millon, l'action est très différente, selon que l'on emploie le chlorure mercurique ou le nitrate : le premier ne donne qu'un précipité insignifiant, tandis que le second donne un précipité abondant.

On prépare aussi très bien de l'iodate de mercure par la voie sèche, en chauffant au bain d'alliage un mélange de bichlorure de mercure et d'acide iodique. On s'arrête dans l'application de la chaleur au moment où apparaît du chlorure d'iode; en même temps se dégagent aussi de l'iode et de l'oxygène. L'iodate de mercure reste sous forme cristalline ; on le purifie par des lavages à l'alcool et à l'eau. Il est entièrement insoluble dans ces deux liquides.

L'iodate mercurique se forme encore dans l'action directe de l'acide iodique en excès sur le bioxyde de mercure.

Sa formule est HgO,IoO^5. La chaleur le décompose en oxygène et iodure de mercure ; le protochlorure d'étain le réduit en le faisant passer, d'abord à l'état d'iodure rouge de mercure, puis à l'état d'iodure mercuroso-mercurique.

L'acide chlorhydrique le décompose, l'acide azotique est sans action sur lui.

PERIODATE MERCUREUX.

C'est un précipité jaune obtenu dans la double décomposition de l'azotate mercureux par le periodate de soude. Il est facilement soluble dans l'acide azotique (Benckiser, *Ann. pharm.*, XVII, 259).

D'après Lautsch, le précipité que l'on obtient ainsi n'est pas le periodate normal ; c'est un periodate basique qui répond à la formule $4Hg^2O,IoO^7$.

On obtient même un composé plus basique $5Hg^2O,IoO^7$ si on laisse le précédent quelque temps en contact avec une solution de nitrate mercureux ; ce dernier composé s'obtient aussi par l'action de l'azotate mercureux sur le periodiate tétrabasique de soude (Lautsch, *J. pr. Chem.*, C, 65 ; Rammelsberg, *Pogg.*, CXXXIV, 134, 368, 499).

PERIODATE MERCURIQUE.

On l'obtient par double décomposition entre l'azotate mercurique et le periodate de soude. C'est un précipité blanc soluble dans l'acide azotique (Benckiser, *Ann. pharm.*, XVII, 259).

Par l'action du periodate de soude tétrabasique sur le nitrate mercurique on obtient un précipité rouge de periodate basique ; il a pour formule $5HgO,IoO^7$. Il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique, moins facilement dans l'acide azotique (Lautsch, Rammelsberg, *loc. cit.*).

PERIODATE DOUBLE DE POTASSE ET DE MERCURE.

Lorsqu'on traite une dissolution de bichlorure de mercure par du periodate de potasse $2KO,IoO^7$, on obtient un précipité jaune, qui est, d'après Rammelsberg, un periodate double. On le lave à l'eau froide. L'acide azotique le dissout à une douce chaleur. Sa formule est :

$$5KO,10HgO,6IoO^7$$

(Rammelsberg, *Pogg.*, CXXXIV, 526).

SELS A ACIDES DE LA FAMILLE DU CARBONE

CARBONATES DE MERCURE.

Il existe un carbonate mercureux normal, tandis que les carbonates mercuriques que l'on connaît sont basiques. On les obtient par double décomposition.

CARBONATE MERCUREUX, Hg^2O,CO^2.

En mélangeant du nitrate mercureux avec du carbonate de potasse ou de soude, on obtient un précipité sous forme d'une poudre jaune. Pour obtenir un carbonate exempt d'un excès de base, il suffit de mélanger le nitrate mercureux avec un léger excès de bicarbonate de potasse. Afin de compléter la décomposition du nitrate mercureux basique qui peut se trouver mêlé au précipité, après l'avoir abandonné à lui-même pendant quelques jours, en ayant soin de l'agiter fréquemment, on le lave aussi vite que possible et on le sèche dans le vide sur l'acide sulfurique (Setterberg, *Pogg.*, 19, 50). Ce sel a une forte tendance à donner de l'acide carbonique et à se résoudre en un mélange d'acide mercurique et de mercure métallique. Cette décomposition a même lieu sous l'eau tiède et immédiatement sous l'eau bouillante.

Le nitrate mercureux cristallisé doit être précipité avec du carbonate de potasse et de l'eau, et le produit rapidement lavé (H. Rose, *Pogg.*, 53, 117). Si le sel est préparé par précipitation avec du protocarbonate de potasse ou de soude, il faut éviter d'en mettre un excès, parce qu'alors le précipité noircit en perdant une certaine quantité d'acide carbonique (Pfaff). Le sel ainsi obtenu, exposé à l'air, est converti en oxyde mercurique (Proust). L'ammoniaque aqueuse noircit le précipité ; à la longue, elle le dissout, avec dépôt de mercure métallique et il se dépose une poudre blanche quand on expose à l'air la solution ainsi obtenue ; c'est un composé d'oxyde mercurique et d'ammoniaque.

CARBONATES MERCURIQUES (1).

On les obtient par double décomposition entre un sel mercurique ou un carbonate alcalin. Il n'est pas indifférent d'employer l'un ou l'autre. Le carbonate

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XVIII, p. 368.

mercurique n'a pas, en effet, la même composition dans ces deux cas. Fait-on usage d'un bicarbonate : le sel est tribasique $CO^2,3HgO$, et ne renferme que 86 pour 100 de mercure. Avec un carbonate neutre, le sel mercuriel est quadribasique et se représente par $CO^2,4HgO$; il contient près de 88 pour 100 de métal.

Dans l'un et l'autre cas, le sel est amorphe ; on y reconnaît, au microscope, des globules arrondis d'une extrême ténuité ; traités par la potasse caustique en excès, ces deux carbonates abandonnent de l'oxyde jaune. Ils sont stables, se laissent laver à l'eau froide, et résistent, lorsqu'ils sont secs, à une température de 130 degrés, appliquée pendant plusieurs heures.

Pour les obtenir purs, il faut verser, goutte à goutte, une solution de nitrate de mercure dans le carbonate alcalin, tenu en grand excès. En opérant d'une manière inverse, on ferait d'abord un nitrate basique insoluble qui pourrait se mélanger au carbonate. Lorsqu'on prépare le carbonate quadribasique, le carbonate neutre et alcalin doit toujours rester en grand excès.

SULFOCARBONATE MERCURIQUE.

On obtient ce composé sous forme de précipité jaune en traitant un sel mercurique par le sulfocarbonate d'ammoniaque. C'est un composé peu stable qui perd lentement une partie de son sulfure de carbone. Il devient d'abord orangé, puis grisâtre ; il se transforme dans le vide en sulfure de mercure et sulfure de carbone (Zeise).

BORATES DE MERCURE.

Ils sont inconnus. Les différents essais tentés pour les obtenir n'ont pas réussi.

1° BORATE MERCUREUX.

L'oxyde mercureux n'est pas soluble dans l'acide borique ; l'acide borique ne donne pas de précipité avec le nitrate mercureux, et, si l'on vient à évaporer la liqueur à sec, on peut retirer de la matière ainsi obtenue tout l'acide borique par des lavages à l'alcool, le nitrate mercureux restant inaltéré. Le borate de soude agit sur les sels mercureux comme la soude ; il donne avec le nitrate mercureux un précipité jaune de nitrate basique. Le borate de soude, additionné d'acide borique, donne aussi un précipité jaune, mais ne contenant que 1 pour 100 d'acide borique. Le borate d'ammoniaque agit comme l'ammoniaque.

2° BORATE MERCURIQUE.

L'oxyde rouge de mercure n'est pas plus soluble dans une dissolution d'acide borique que dans l'eau pure. L'acide borique ne précipite pas les sels mercuriques. L'acide borique donne avec le bichlorure de mercure un précipité brun d'oxychlorure de mercure, exempt d'acide borique. Le borax donne avec les sels mercuriques des sels basiques ne contenant pas d'acide borique.

SILICATES DE MERCURE.

On les connaît peu.

SILICATE MERCUREUX (?).

On obtient un précipité blanc par l'action du silicate de soude sur le nitrate mercureux (Walcker).

SILICATE MERCURIQUE (?).

Le silicate de soude ne précipite pas le bichlorure de mercure, mais la solution concentrée donne de petits cristaux bruns (Walcker).

HYDROFLUOSILICATE MERCUREUX.

On l'obtient en faisant digérer de l'oxyde mercureux récemment préparé avec de l'acide hydrofluosilicique. Ce sont des cristaux d'un jaune pâle, peu solubles dans l'eau, un peu plus solubles dans l'eau acidulée. Leur formule est :

$$Hg^2Fl,SiFl^2.$$

HYDROFLUOSILICATE MERCURIQUE.

L'oxyde mercurique se dissout dans l'acide hydrofluosilicique et la solution évaporée donne de petits cristaux jaunes. L'eau les décompose en donnant un sel basique avec mise en liberté d'acide hydrofluosilicique. Leur formule est :

$$HgFl,SiFl^2.$$

SELS A ACIDES DE LA FAMILLE DE L'AZOTE

AZOTITES.

AZOTITES MERCUREUX.

Les solutions d'azotate mercureux peuvent être transformées en azotite par l'action d'un courant de protoxyde d'azote qu'elles absorbent facilement. La liqueur s'échauffe en même temps, puis laisse déposer par refroidissement des cristaux d'azotite mercureux. L'azotite mercureux se forme d'ailleurs, en même temps que l'azotate mercurique, d'après Lefort, chaque fois que l'on attaque du mercure par de l'acide nitrique. D'autre part, Gerhardt n'admet pas l'existence de l'azotite mercureux et il considère les produits obtenus comme de l'azotate mercuroso-mercurique.

L'azotite mercureux paraît se produire lorsqu'on traite le mercure par la vapeur d'acide hypoazotique. On aurait cependant dans ce cas, d'après Gerhardt, de l'azotate mercureux et du bioxyde d'azote.

Il est peu soluble ; il se décompose vers 290 degrés.

AZOTITE MERCURIQUE.

On l'obtient par double décomposition entre le bichlorure de mercure et l'azotite d'argent ; du chlorure d'argent se précipite et l'on obtient, en évaporant la liqueur filtrée, de l'azotite mercurique, ayant pour formule :

$$3\,HgO,AzO^3,HO.$$

AZOTITE DOUBLE DE MERCURE ET DE POTASSE.

Ce composé s'obtient par l'action de l'azotite de potasse sur l'acétate ou l'azotate mercurique. Sa formule est :

$$KO,2\,HgO,3\,AzO^3.$$

Ce sont de beaux prismes d'un jaune de paille (Lang).

AZOTATES DE MERCURE.

AZOTATE MERCUREUX.

Les azotates mercureux ont surtout été étudiés par M. Marignac ; c'est à son mémoire que nous empruntons ce qui suit.

Mitscherlich n'admet que deux nitrates distincts par leur composition, et il leur assigne les formules :

$$Hg^2O,AzO^5 + 2HO,$$
$$3Hg^2O,2AzO^5 + 3HO;$$

le second serait dimorphe.

Lefort admet l'existence de trois nitrates distincts par leur forme et leur composition chimique, et les représente par les formules suivantes :

$$2(Hg^2O,AzO^5) + 11/2HO,$$
$$3Hg^2O,2AzO^5 + 5/2HO,$$
$$2Hg^2O,AzO^5 + 2HO.$$

D'après Marignac (1), pour obtenir la série aussi complète que possible, des nitrates mercureux, on fait agir à une douce chaleur de l'acide nitrique étendu de deux à trois fois son volume d'eau sur un excès de mercure métallique.

L'action, d'abord assez vive, se ralentit peu à peu ; si l'on décante alors la dissolution chaude et fortement acide, elle laisse déposer par le refroidissement d'assez gros cristaux prismatiques.

On choisit les mieux formés pour en faire l'étude et l'analyse, puis on fait chauffer le reste avec les eaux mères et du mercure en excès. Au bout de quelque temps on décante encore le liquide, qui laisse déposer de nouveaux cristaux par refroidissement. On continue cette opération jusqu'à ce que l'on reconnaisse que les cristaux qui se forment sont toujours les mêmes. On a répété plusieurs fois cette série d'opérations, et on n'a jamais obtenu que trois sortes de cristallisations différentes ; mais souvent on passe immédiatement de la première forme à la troisième, ce qui indique que les cristaux de la deuxième espèce sont plus difficiles à obtenir ; peut-être leur formation dépend-elle en partie du degré de concentration des liqueurs. Il est même arrivé une fois que le même liquide a donné, par son refroidissement, d'abord des cristaux de la troisième forme, puis, plus tard, des cristaux de la première forme, qui se sont déposés sur les premiers, sans que l'on ait pu y découvrir trace des cristaux appartenant au composé intermédiaire. Celui-ci paraît se former, en général, dans des dissolutions assez concentrées.

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XXVII, p. 515.

NITRATE Hg^2O, AzO^5.

Ce nitrate est celui qu'on obtient à la première cristallisation. Ses cristaux sont quelquefois assez gros; leur forme dérive d'un prisme rhomboïdal oblique, mais en général les faces du prisme sont très raccourcies et les cristaux offrent l'aspect d'un octaèdre à base rectangulaire, ayant assez d'analogie avec un rhomboèdre basé. Dans quelques cas rares, ils se sont présentés en prismes très allongés.

Ils sont parfaitement incolores, assez friables. Ils s'effleurissent peu à peu dans un air sec, cependant il y en a qui conservent longtemps leur éclat. Ils renferment beaucoup d'eau mère interposée, car, même après quelques jours d'exposition à l'air, ils humectent le papier sur lequel on les écrase, en sorte que leur analyse ne peut conduire à des résultats exacts si l'on ne prend la précaution de les pulvériser et de dessécher leur poudre en la comprimant entre des feuilles de papier à filtre.

Description cristallographique. — La forme la plus fréquente est représentée dans la figure 13, pl. II; les faces dominantes sont celles de l'octaèdre rectangulaire *t*, *t*, *l*, *l*.

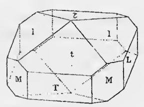


Fig. 13.

La figure 14 montre la position de deux facettes μ, qui ne se présentent que

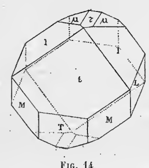


Fig. 14.

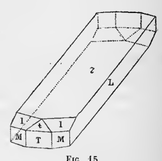


Fig. 15.

rarement; enfin la figure 15 représente l'allongement que prennent quelquefois les cristaux qui sont très minces.

NITRATE $4Hg^2O,3AzO^5,HO$.

Ce sel se présente le plus souvent sous la forme d'aiguilles aplaties, quelquefois cependant en prismes assez nets, mais toujours longs et minces. Ses cristaux sont parfaitement incolores, brillants et limpides ; ils ne s'effleurissent point à l'air, ni par la dessiccation dans le vide. Dans une étuve à 100 degrés, ils se conservent pendant quelque temps sans s'altérer et sans changer de poids, mais à la longue, cependant, ils s'altèrent, jaunissent et diminuent de poids.

Leur forme est celle d'un prisme rhomboïdal droit de 83° 52′, fort aplati par de larges troncatures sur les arêtes obtuses. Ces cristaux sont toujours basés et ne portent souvent pas d'autres modifications.

Quelquefois cependant on trouve quelques facettes additionnelles, mais en général peu développées ; les plus fréquentes sont les faces *n* sur les angles aigus de la base.

La figure 16 représente la forme la plus simple et la plus fréquente, elle

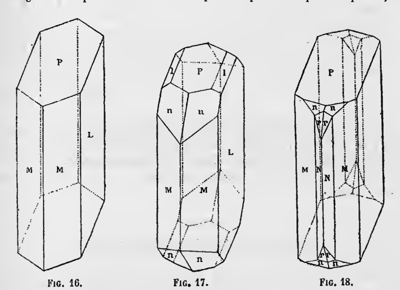


FIG. 16. FIG. 17. FIG. 18.

domine dans tous les cristaux ; les figures 17 et 18 montrent la position des diverses modifications que l'on a observées.

NITRATE $5Hg^2O,3AzO^5,2HO$.

Ce sel est le plus facile à préparer, car on l'obtient toutes les fois que l'on fait bouillir pendant plusieurs heures les dissolutions ou les eaux mères des sels précédents sur du mercure en excès, en remplaçant l'eau à mesure qu'elle s'évapore. Il se dépose, par le refroidissement, en cristaux prismatiques qui sont

quelquefois très volumineux. Il se forme aussi lorsqu'on laisse les cristaux des sels précédents, à la température ordinaire, en contact avec leurs eaux mères et du mercure métallique; peu à peu ces cristaux changent de forme et donnent les gros cristaux durs et brillants du sel qui nous occupe actuellement.

Ce sel est parfaitement incolore comme les précédents; il ne s'altère point dans le vide sec, ni dans une étuve à 100 degrés, sauf par un séjour très prolongé.

Sa forme cristalline appartient au prisme oblique non symétrique, et ses modifications sont extrêmement nombreuses. Il n'y a rien de constant dans la forme dominante, le développement des divers systèmes de faces étant très variable, en sorte qu'il faut souvent une très longue étude pour constater l'iden-

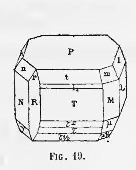


Fig. 19.

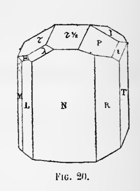


Fig. 20.

tité des cristaux obtenus dans des préparations différentes. La figure 19 se rapporte à une forme qui s'est reproduite dans un grand nombre de préparations et où l'allongement du prisme a toujours lieu dans la même direction.

La figure 20 offre la réunion sur un seul cristal de la plupart des faces que l'on a observées.

NITRATE $2Hg^2O,AzO^5,HO$ (TURBITH NITREUX).

Les trois sels précédents paraissant former une série régulière, rendaient probable l'existence d'un nitrate bibasique $(Hg^2O,AzO^5)+(Hg^2O,HO)$, qui la compléterait. On n'a pu l'obtenir par une ébullition prolongée, même pendant plusieurs jours, avec du mercure.

Il paraît se former dans la décomposition des nitrates mercureux par l'eau.

Le nitrate neutre se dissout bien dans l'eau à l'aide d'une douce chaleur; si l'on ajoute un peu d'eau, de manière cependant que le liquide ne se trouble point, il s'y forme peu à peu un précipité cristallin incolore qui paraît être formé par le nitrate $\frac{5}{3}$ basique. Mais si l'on y verse immédiatement une plus grande quantité d'eau, la dissolution se trouble et laisse déposer un précipité léger d'un jaune de soufre très pur, qui paraît presque entièrement inaltérable par l'eau froide. Ce n'est que sous l'influence de lavages extrêmement prolongés que sa

nuance change et passe au gris, ce qui indique une altération plus profonde et la séparation du mercure. Ce sel préparé à froid répond bien à la formule

$$2Hg^2O,AzO^5,HO.$$

Il résulte de là que la première action de l'eau tend à enlever une partie de l'acide des nitrates mercureux, et à les transformer en un nitrate bibasique sur lequel l'eau froide n'a plus qu'une action décomposante extrêmement lente. Il n'en est pas de même de l'eau chaude, car en faisant bouillir ce sel jaune avec de l'eau, il passe immédiatement au noir.

NITRATES MERCURIQUES.

On a longtemps nié l'existence d'un nitrate de bioxyde de mercure solide dans lequel l'acide et la base seraient en rapport d'équivalents égaux. Cette combinaison existe cependant, et c'est une de celles qui se produisent le plus ordinairement lorsqu'on fait agir l'acide nitrique sur le bioxyde de mercure.

En somme, on obtient toujours très facilement, d'après les indications suivantes, quatre composés essentiellements différents, et qui se représentent tous par de l'acide nitrique, du bioxyde de mercure et de l'eau.

Les formules qui représentent ces composés sont, en laissant de côté toute disposition systématique :

1° Nitrate sirupeux................ $AzO^5 + HgO + 2HO$;
2° Nitrate cristallisé en aiguilles..... $AzO^5 + HgO + HO$;
3° Nitrate cristal. en lames rhomboïd. $AzO^5 + 2HgO + 2HO$;
4° Poudre blanche cristalline........ $AzO^5 + 3HgO + HO$.

Ce dernier perd un équivalent d'eau par la chaleur et devient :

$$AzO^5,3HgO.$$

Nitrate $AzO^5,HgO,2HO$. — Lorsqu'on dissout le bioxyde de mercure dans l'acide nitrique en excès, et qu'on évapore à un feu doux, on obtient une liqueur sirupeuse, acide, qui, exposée au-dessus de la chaux ou de l'acide sulfurique et recouverte ensuite d'une cloche, laisse déposer, au bout d'un temps variable, des cristaux volumineux. Si cette exposition dure plusieurs mois, la liqueur se recouvre de croûtes cristallines, qui peuvent devenir assez abondantes pour que tout le liquide disparaisse. Quelle que soit la durée de cette exposition au-dessus de la chaux ou de l'acide sulfurique, la liqueur sirupeuse qu'on sépare des cristaux ou des croûtes offre une composition constante en azote et en mercure.

On obtient le même produit en faisant réagir l'acide nitrique en excès sur le mercure et en évaporant de même.

Cinq d 8 ages de mercure, obtenus avec autant de nitrates sirupeux, d'origine

différente, ont donné comme variations maximum pour le mercure, de 55,82 à 57,29 pour 100.

Trois dosages d'azote ont varié de 7,45 à 7,67 pour 100.

En admettant que le sel renferme $AzO^5,HgO,2HO$, la composition s'exprime par :

		En centièmes.
Az.	177	7,87
Hg.	1250	55,50
O^6.	600	36,63
2HO.	225	
	2252	100,00

Voici les nombres fournis par l'expérience :

NATURE DU PRODUIT ANALYSÉ	POIDS DE LA MATIÈRE	MERCURE TROUVÉ	MERCURE EN CENTIÈMES	AZOTE TROUVÉ	AZOTE EN CENTIÈMES
Nitrate sirupeux décanté, après la formation des premiers cristaux	1,931 1,520	1,078 »	55,82 »	» 0,1165	» 7,66
Nitrate sirupeux séparé après formation de cristaux plus abondants	1,716	0,963	56,11	»	»
Autre nitrate sirupeux séparé après formation des premiers cristaux	1,653 2,074	0,9285 »	56,10 »	» 0,159	» 7,67
Nitrate sirupeux séparé après formation des croûtes cristallines	4,566 1,705	0,958 »	57,29 »	» 0,127	» 7,45

Il est probable que le nitrate sirupeux dissout une petite quantité de nitrate cristallin, et comme ce dernier renferme une proportion de mercure plus forte, il élève un peu celle que la formule précédente attribue au nitrate sirupeux.

Peut-être, aussi, les nombres fournis par l'expérience n'expriment-ils que la dissolution du nitrate cristallin dans un nitrate liquide très hydraté. L'expérience ne fournit pas facilement le moyen de prononcer. On a pourtant observé, dans un cas, que du nitrate sirupeux, enfermé dans un flacon, s'était pris, après plusieurs mois, en une masse parfaitement solide.

Ce dernier fait résoudrait la question en faveur d'un composé défini et éloignerait toute idée de dissolution ; il tendrait aussi à faire admettre un état liquide et un état solide pour le même composé.

Nitrate $AzO^5,HgO,1/2HO$. — Ce sel se forme : 1° lorsqu'on abandonne le nitrate sirupeux dans une atmosphère close, au-dessus de l'acide sulfurique ou de la chaux ; c'est lui qui constitue les cristaux volumineux et les croûtes cris-

tallines précédemment indiqués ; 2° lorsqu'on verse du nitrate sirupeux dans de l'acide nitrique fumant et au maximum de concentration ; il se fait, dans ce dernier cas, une bouillie cristalline, qu'il faut placer sur une brique ou sur de la porcelaine dégourdie au-dessus de l'acide sulfurique, en employant toutes les précautions nécessaires à la préparation des acides sulfoiodiques.

Ce nitrate est déliquescent, et, d'un autre côté, il tend à perdre de l'acide nitrique, lorsqu'on le tient longtemps au-dessus de l'acide sulfurique. Aussi ne trouve-t-on une composition parfaitement constante que dans les cristaux volumineux qu'on sépare du nitrate sirupeux. Les croûtes cristallines donnent une proportion de mercure un peu forte, et cette proportion s'élève aussi dans le nitrate formé au sein de l'acide nitrique fumant, lorsque ce sel est abandonné dans son atmosphère close, durant plusieurs mois.

Nitrate $AzO^5,2HgO,HO$. — Ce sel n'est pas aussi déliquescent que celui qui précède ; il se présente, ordinairement, sous forme d'aiguilles qui s'humectent légèrement lorsqu'elles sont recouvertes d'un peu de nitrate acide, mais qui restent ensuite sensiblement inaltérées au contact de l'air.

On l'obtient toujours sûrement, en faisant dissoudre, jusqu'à refus, du bioxyde de mercure dans de l'acide nitrique à 4 1/2 équivalents d'eau, étendu de son volume d'eau ; on sature à chaud, et le sel cristallise par le repos prolongé de la liqueur. Si l'acide nitrique n'est pas additionné d'eau, le sel est toujours mélangé d'un petite quantité de nitrate acide ; on a même obtenu dans un cas un nitrate de composition intermédiaire, qui aurait eu pour formule :

$$2AzO^5,3HgO + HO.$$

Le nitrate bibasique se produit encore lorsqu'on introduit du bioxyde de mercure jaune, récemment précipité, dans du nitrate sirupeux en excès et qu'on prolonge le contact durant plusieurs mois, en agitant de temps à autre.

Nitrate $AzO^5,3HgO$. — Les trois nitrates précédemment décrits sont décomposés par l'eau, et, lorsque celle-ci n'est pas aiguisée par de l'acide nitrique, il se forme un produit blanc, insoluble, qui résiste quelque temps aux lavages par l'eau froide ; celle-ci ne tarde pas cependant à faire prendre à la poudre blanche une teinte rosée, qui se fonce de plus en plus jusqu'à ce qu'il ne reste plus que du bioxyde rouge de mercure. Cette décomposition est beaucoup plus rapide par l'eau bouillante.

Cette poudre blanche a offert la même composition dans trois préparations successives ; on l'obtient très abondamment en chauffant tous les nitrates de bioxyde jusqu'à ce qu'ils se prennent en une masse blanche, que l'on pulvérise et qu'on lave sept ou huit fois à l'eau froide.

Ce même sel supporte une chaleur de $+100$ degrés sans rien perdre, mais à 120 degrés il se fait une perte d'eau légèrement acide, qui a été déterminée au bain d'alliage dans deux expériences.

Cette perte se fait tout entière à $+120$ degrés et le sel ne change plus jusqu'à 250 degrés, où apparaissent des vapeurs nitreuses peu abondantes ; il faut

chauffer jusqu'au point d'ébullition du mercure pour que la décomposition soit assez active et il est impossible d'y saisir aucune phase intermédiaire avant d'arriver au bioxyde rouge de mercure.

Le nitrate triatomique est d'un blanc très pur ; il reste encore blanc après la déshydratation, et ce n'est qu'après avoir supporté une perte notable d'acide nitreux qu'il se colore.

Ce nitrate correspond indubitablement au turbith minéral, dont on connaît la couleur jaune intense ; la correspondance ne se décèle pas seulement par les rapports des nombres, elle se déclare encore d'une manière fort intéressante dans les réactions par double échange ; ainsi verse-t-on un sulfate neutre de soude ou de potasse sur ce nitrate triatomique blanc, anhydre ou déshydraté, celui-ci se convertit aussitôt en turbith minéral jaune :

$$AzO^5,3\,HgO + SO^3,KO = AzO^5,KO + SO^3,3\,HgO.$$

A l'aide du chromate de potasse on forme de même un chromate triatomique de mercure. La réaction des chlorures solubles alcalins et terreux est fort curieuse ; elle donne naissance à un oxydochlorure de mercure d'une belle couleur pourpre, qui a pour formule :

$$HgCl + 3\,HgO.$$

AZOTATE DOUBLE D'OXYDE MERCUREUX ET D'OXYDE MERCURIQUE.

L'azotate mercurique et l'azotate mercureux peuvent se combiner en donnant naissance à un sel double, qui peut être aussi appelé azotate mercuro-somercurique.

On peut l'obtenir soit par la fusion de l'azotate mercureux neutre (Gerhardt), soit par l'ébullition de 2 parties de mercure avec 3 parties d'acide azotique de densité 1,2. Il se dépose peu à peu une poudre jaune, qui a pour formule

$$(2Hg^2O)AzO^5 + (4\,HgO),AzO^5.$$

AZOTATE DOUBLE DE BARYTE ET DE MERCURE.

C'est un précipité blanc cristallin que l'on obtient en mélangeant les solutions des deux azotates. De l'acide azotique est mis en liberté et il se dépose de petits octaèdres ou de petits cubo-octaèdres du sel double $2\,BaO,2\,Hg^2O,3\,AzO^5$ (Stædeler, *Ann. pharm.*, LXXXVII, 129).

AZOTATE DOUBLE DE STRONTIANE ET DE MERCURE.

Analogue au précédent ; sa formule est : $2\,SrO,2\,Hg^2O,3\,AzO^5$ (Stædeler).

AZOTATE DOUBLE DE PLOMB ET DE MERCURE.

Ce sel se prépare comme les précédents et sa formule est analogue $2PbO,2Hg^2O,3AzO^5$ (Stædeler). L'eau le décompose en lui enlevant de l'azotate de plomb et en laissant un résidu jaune.

AZOTATE MERCURIQUE ET SULFURE DE MERCURE.

On l'obtient par la précipitation incomplète de l'azotate mercurique par de l'hydrogène sulfuré. Le produit ainsi obtenu est lavé rapidement à l'eau froide, puis séché dans le vide. Il est décomposé par la chaleur et par les acides (Barfoed, *Journ. für prakt. Chem.*, XCIII, 230). Sa formule est :

$$2HgS,HgO,AzO^5.$$

AZOTATE MERCURIQUE ET IODURE DE MERCURE.

Ce sont des lamelles blanches obtenues par combinaison directe entre l'iodure et l'azotate mercuriques. Les solutions de ces deux corps sont mélangées bouillantes et les lamelles se déposent par refroidissement. Leur formule est :

$$HgI,HgO,AzO^5.$$

Ce corps est décomposé par l'eau (Preuss, *Ann. pharm.*, XXIX, 326).

AZOTATE MERCURIQUE ET PHOSPHURE DE MERCURE.

On l'obtient sous forme d'un précipité jaune lorsqu'on fait passer un courant de phosphure d'hydrogène dans une solution étendue de nitrate mercurique acide. Il détone par choc ou lorsqu'on le chauffe. Sa formule est :

$$3(2HgO,AzO^5) + PhHg^3.$$

HYPOSULFOPHOSPHITE MERCURIQUE.

On en connaît deux ayant des compositions représentées par les formules HgS,PhS et $2HgS,PhS$.

HYPOSULFOPHOSPHITE HgS,PhS.

Le sulfure de mercure pulvérisé finement absorbe à chaud le protosulfure de phosphore avec dégagement de chaleur. On doit employer un excès de ce dernier corps, que l'on chasse ensuite par distillation dans un courant d'hydrogène. On obtient ainsi une masse rouge assez instable (Berzelius, *Ann. pharm.*, XLVI, 256).

HYPOSULFOPHOSPHITE 2 HgS,PhS.

On l'obtient par la calcination ménagée du sulfophosphite mercurique. Tout d'abord il distille du sulfophosphate mercurique; puis, à une température plus élevée, l'hyposulfophosphite 2 HgS,PhS se volatilise. Ce sont des cristaux rouges.

SULFOPHOSPHITE MERCURIQUE.

On l'obtient en chauffant pendant plusieurs heures l'hyposulfophosphite HgS,PhS vers 440 degrés (ébullition du soufre). C'est une substance d'un blanc jaunâtre, qui a pour formule $2\,HgS,PhS^3$; il se dédouble facilement en hyposulfophosphite 2 HgS,PhS et en sulfophosphate (Berzelius).

SULFOPHOSPHATE MERCURIQUE.

On l'obtient encore, comme le composé précédent, par l'action de la chaleur sur l'hyposulfophosphite HgS,PhS, mais en opérant au delà de 440 degrés. On l'obtient ainsi sous forme d'aiguilles transparentes d'un jaune pâle (Berzelius).

PHOSPHATES.

PHOSPHATE MERCUREUX.

C'est un précipité blanc que l'on obtient par l'action du phosphate de soude sur le nitrate mercureux. Sa formule est $2\,Hg^2O,PhO^5$. Ce composé n'est pas très stable; il se transforme assez facilement en pyrophosphate mercurique. L'eau bouillante le décompose partiellement en mercure et phosphate mercurique. L'acide chlorhydrique agit d'une façon analogue. Il se décompose au rouge en dégageant du mercure et en se transformant encore en phosphate

mercurique. L'ammoniaque le décompose d'une façon complexe : il se forme du phosphate mercurique, qui reste dissous ; en même temps il reste une matière insoluble qui contient du mercure et des oxydes mercureux et mercurique.

Ce composé est réduit par les acides sulfureux et phosphoreux.

PYROPHOSPHATE MERCUREUX.

Quand on traite le nitrate mercureux par du pyrophosphate de soude, on obtient un précipité noirâtre (blanc d'après Gmelin). C'est une poudre cristalline blanche, soluble dans un excès de pyrophosphate de soude. Par la calcination elle laisse un résidu de métaphosphate mercurique (Schwarzenberg, *Ann. pharm.*, LXV, 159).

PYROPHOSPHATE MERCURIQUE.

On l'obtient en traitant l'azotate mercurique par du phosphatè de soude. C'est une poudre dense, blanche. Sa composition est : $2\,HgO,PhO^5$. L'acide chlorhydrique décompose ce sel en s'emparant d'une partie de l'oxyde de mercure. La potasse déplace totalement l'oxyde de mercure de ce sel. Les acides sulfureux et phosphoreux le réduisent en précipitant le mercure.

PHOSPHATE MERCUROSO-MERCURIQUE.

On l'obtient par double décomposition entre le phosphate de soude et l'azo tate mercuroso-mercurique. Sa formule est, d'après Brooks :

$$PhO^5,Hg^2O,HgO,HO.$$

ARSÉNITE MERCUREUX.

C'est un précipité blanc que l'on obtient en traitant du nitrate mercureux par de l'arsénite de potasse ou même par de l'acide arsénieux. On obtiendrait aussi le même sel, d'après Berzelius, par l'action directe de l'acide arsénieux sur le mercure. Ce précipité est peu stable et noircit facilement avec mise en liberté de mercure.

ARSÉNITE MERCURIQUE.

L'acide arsénieux précipite en blanc le nitrate mercurique; ce corps est soluble dans l'arsénite de potasse et l'acide azotique.

ARSÉNIATES MERCUREUX.

Arséniate $2Hg^2O,AsO^5,2HO$. — L'acide arsénique précipite le nitrate mercureux, mais le précipité se redissout dans un excès d'acide. C'est une masse blanche, que l'on peut laver sans altération et qui devient rouge en séchant. Sa formule est $2Hg^2O,AsO^5,2HO$. On peut le chauffer à 100 degrés sans qu'il perde son eau de cristallisation ; il la perd à une température plus élevée, puis se décompose en mercure, oxygène et acide arsénieux. Il est décomposé même à froid par l'acide chlorhydrique ; il est oxydé et transformé en arséniate mercurique par l'acide nitrique bouillant; à froid cet acide le dissout sans le décomposer.

Arséniate Hg^2O,AsO^5. — On l'obtient en faisant bouillir de l'oxyde mercurique avec un excès d'acide arsénique; l'oxyde se transforme en une masse blanche qu'on lave à l'eau froide. Il se décompose au rouge en dégageant du mercure et en se transformant en arséniate mercurique. Il jouit de propriétés analogues à celles du corps précédent. Il est insoluble dans l'eau.

ARSÉNIATE MERCURIQUE.

L'arséniate de soude donne, avec le bichlorure de mercure, un précipité jaune. L'acide arsénique précipite de même le nitrate mercurique en donnant un précipité soluble dans un excès d'acide.

SULFOARSÉNITE MERCUREUX.

On l'obtient par double décomposition entre le nitrate mercureux et une solution de sulfure double de sodium et d'arsenic. C'est un précipité noir qui se transforme en sulfoarsénite mercurique. Sa formule est : $2Hg^2S,AsS^3$ (Berzelius).

SULFOARSÉNITES MERCURIQUES.

On en connaît deux, répondant aux formules HgS,AsS^3 et $2HgS,AsS^3$ (Berzelius).

Sulfoarsénite HgS,AsS^3. — Le bichlorure de mercure donne avec le sulfure arsenico-sodique un précipité orangé. Un excès de chlorure mercurique le fait devenir blanc (Berzelius).

Sulfoarsénite $2HgS,AsS^3$. — C'est une masse d'un brun très foncé obtenue en chauffant avec précaution le sulfoarsénite mercureux (Berzelius).

SULFOARSÉNIATE MERCUREUX $2Hg^2S,AsS^5$.

On l'obtient par double décomposition. C'est un précipité noir qui passe à l'état de sel mercurique quand on le chauffe.

SULFOARSÉNIATE MERCURIQUE.

Sa formule est : $2HgS,AsS^5$. Le sulfoarséniate bibasique de soude donne avec les sels mercuriques un précipité jaune foncé : il peut être sublimé sans décomposition (Berzelius).

ARSÉNIATE ET NITRATE MERCUREUX.

Lorsqu'on traite une solution d'arséniate bimercureux par de l'acide nitrique étendu de son volume d'eau, puis que l'on neutralise la liqueur par de l'ammoniaque, on obtient de petites aiguilles blanches qui constituent une combinaison d'azotate et d'arséniate mercureux. Ce composé s'obtient aussi par l'action de l'acide arsénique sur le nitrate mercureux. Il a pour formule :

$$(2Hg^2O)AsO^5 + Hg^2OAzO^5.$$

COMPOSÉS AMMONIÉS DU MERCURE.

L'ammoniac paraît jouer un rôle important dans les combinaisons du mercure soit en donnant avec les sels de ce métal des composés d'addition, soit en donnant des dérivés plus ou moins complexes. Pour la description de ces composés, nous allons adopter l'ordre suivant :

1° Produits d'addition.
2° Produit contenant le groupe....... $AzHg^4$,
3° — — .... $AzHg^3H$,
4° — — .... $AzHg^2H^2$,
5° — — .... $AzHgH^3$.

PRODUITS D'ADDITION.

Chlorure mercurique ammoniacal, $AzH^3,2HgCl$. — Le chlorure mercurique légèrement chauffé absorbe le gaz ammoniac sans changer notablement d'aspect. L'eau le décompose à 100 degrés en donnant le composé AzH^2Hg^2Cl, qui sera étudié plus loin, et du chlorure double de mercure et d'ammonium (Kane). Ce composé est assez stable; on peut le fondre sans qu'il laisse dégager du gaz ammoniac. On l'obtient encore en chauffant ensemble un mélange d'oxyde de mercure et de chlorhydrate d'ammoniaque.

Le chlorure mercureux n'absorbe au contraire pas le gaz ammoniac, mais ces corps se combinent en présence de l'eau en donnant le composé $AzH^3(Hg^2)Cl$ étudié dans un des groupes suivants.

Bromure mercurique ammoniacal, $AzH^3,2HgBr$. — Ce composé s'obtient comme le précédent dans l'action du gaz ammoniac sur le bromure mercurique légèrement chauffé. L'eau décompose ce produit en donnant une poudre jaune qui dégage de l'ammoniaque lorsqu'on la traite par le sulfure de potassium; elle n'en dégage pas avec la potasse (Rammelsberg, *Pogg.*, LV, 248).

Iodure mercurique ammoniacal, $AzH^3,2HgI$. — Une dissolution concentrée d'ammoniaque transforme l'iodure mercurique en un produit blanc, qui se dissout. Par évaporation, il se forme de petites aiguilles blanches répondant à la formule $AzH^3,2HgI$. Toutefois, si l'ammoniaque est en excès, il se forme après un certain temps le composé AzH^3HgI. D'après Nessler, on obtient encore le premier composé en traitant par l'ammoniaque l'iodomercurate de potasse (Caillot et Courriol, *Journ. de pharm.*, IX, 381).

On pourrait encore placer ces trois composés, chlorure, bromure et iodure, dans le groupe AzH^3Hg en écrivant ainsi leur formule : $AzH^3HgCl,HgCl$ par exemple. L'existence d'un composé de formule analogue $AzHg^4Cl,HgCl$ ne nous a pas paru cependant suffisante pour écrire de cette façon la formule de ces corps, aussi leur avons-nous laissé la formule brute $AzH^3,2HgCl$.

GROUPE $AzHg^4$.

Oxyde $AzHg^4O$. — On l'obtient en chauffant la base de Millon (oxyde à 3 équivalents d'eau) dans un courant de gaz ammoniac vers 100 degrés; entre 80 et 85 degrés elle perd, dans ces conditions, 2 équivalents d'eau, et le dernier vers 100 degrés.

L'oxyde anhydre a été principalement étudié par Weyl (Pogg., CXXXI, 524). Il existe plusieurs hydrates de cet oxyde étudiés surtout par Millon et Weyl.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac sec à travers un tube con-

tenant de l'oxyde de mercure, celui-ci l'absorbe en s'échauffant, et, si on le broie de temps à autre pour continuer l'action de l'ammoniaque, on finit par obtenir un produit qui n'augmente plus de poids; dans ce cas, quatre équivalents d'oxyde de mercure ont absorbé un équivalent de gaz ammoniac. On réussit plus rapidement en employant l'appareil suivant : il consiste en un tube fermé, à deux branches, dont l'une des branches renferme de l'oxyde de mercure, et l'autre du chlorure d'argent saturé de gaz ammoniac; en chauffant cette seconde branche, l'ammoniaque se dégage et est absorbé par l'oxyde de mercure; à l'ouverture du tube l'excès de gaz se dégage. Enfin, on obtient la même combinaison en agitant de l'oxyde de mercure avec une solution alcoolique de gaz ammoniac.

Cette combinaison a la couleur de l'oxyde de mercure, elle s'altère à la lumière en mettant un peu de mercure métallique en liberté. Elle absorbe l'acide carbonique de l'air et perd de l'ammoniaque. Traitée par l'eau ou l'acide sulfurique étendu, elle abandonne de l'ammoniaque et se transforme en un corps blanc insoluble. Les acides chlorhydrique et azotique la dissolvent à chaud en donnant les sels mercuriques et ammoniacaux correspondants. Chauffée fortement, elle détone. D'après Weyl, sa composition est $AzHg^4O,3HO$.

Chauffé dans un courant de gaz ammoniac sec, à 80 degrés, ce produit perd deux molécules d'eau et laisse le monohydrate brun clair qui perd le reste de son eau à 100 degrés en devenant brun foncé. Si l'on fait agir alors le gaz ammoniac trop longtemps, il se forme un corps très explosible, qui se dissout dans HCl en laissant un résidu de chlorure mercureux.

L'oxyde de tétramercurammonium anhydre détone par la chaleur ou le choc. Arrosé d'eau, il devient plus clair et cède de l'ammoniaque. On peut déshydrater la combinaison primitive en la soumettant, à la température ordinaire, à l'action de l'ammoniaque à une pression telle que l'ammoniaque se liquéfie; ici encore la couleur jaune de l'hydrate devient brun foncé, et sa composition, après que l'ammoniaque en excès a été chassée par un courant d'air, est encore :

$$AzHg^4O.$$

Cet oxyde peut former des sels, quoiqu'on ne puisse pas obtenir ceux-ci directement. L'ammoniaque agit sur le chlorure mercurique, et si l'on opère dans l'appareil ci-dessus de manière que le chlorure soit baigné dans de l'ammoniaque liquéfiée, il s'y dissout, et, lorsqu'on laisse volatiliser l'excès d'ammoniaque, il reste une masse cristalline blanche renfermant un équivalent de mercure pour un équivalent AzH^3. L'eau décompose cette substance en dissolvant du chlorure d'ammonium. La potasse, surtout en solution alcoolique, la décompose en mettant en liberté un corps jaune ressemblant beaucoup à l'hydrate de tétramercurammonium. Le composé cristallin blanc paraît, en conséquence, être une combinaison du chlorure de tétramercurammonium avec trois équivalents de chlorure d'ammonium :

$$4HgCl + 4AzH^3 = AzHg^4Cl + 3AzH^4Cl.$$

On obtient un composé semblable, mais très instable avec l'iodure mercurique.

On évite la formation simultanée de chlorure ou d'iodure d'ammonium en remplaçant le chlorure ou l'iodure par l'oxychlorure ou l'oxyiodure. De l'oxychlorure brun, obtenu en chauffant à 100 degrés un mélange de 3 HgO et de HgCl à 100 degrés, est soumis à l'action du gaz ammoniac. On obtient ainsi un composé aune qui, débarrassé de l'excès d'ammoniac par un courant d'air à 150 degrés, est très stable même en présence de l'eau :

$$3\,HgO,HgCl + 4\,AzH^3 = AzHg^4Cl + 3\,AzH^4O.$$

La combinaison iodée $AzHg^4I$, obtenue de même, est d'un brun foncé.

Weyl a également obtenu le cyanure et le bromure de tétramercurammonium. Le cyanure est remarquable par la violence avec laquelle il détone. Indépendamment de ces composés, Weyl a obtenu également, par l'action de l'ammonium sur l'oxychlorure, l'oxyiodure, etc... des combinaisons amidées de mercure, distinctes des sels de tétramercurammonium et appartenant à la série des combinaisons étudiées par Rammelsberg et Ullgren.

L'oxyde anhydre qui vient d'être étudié peut former avec l'eau divers hydrates qui ont été particulièrement étudiés par Millon. Bien que sa façon d'envisager ces hydrates diffère de celle qui est généralement adoptée aujourd'hui, nous reproduisons ici divers passages des mémoires qu'il a consacrés à ce sujet parce qu'on y trouve un essai de classification de certains composés ammoniés du mercure.

« L'oxyde de mercure ammoniacal a été découvert par Fourcroy et Thénard ; on l'obtient en versant de l'ammoniaque liquide sur du bioxyde de mercure. Si l'oxyde mercuriel est sous la modification jaune, la combinaison est immédiate ; si l'on emploie, au contraire, de l'oxyde rouge, la combinaison n'est complète qu'après trois ou quatre jours de contact. Dans tous les cas, l'oxyde devient d'un jaune assez foncé. Il n'est blanc qu'autant que l'ammoniaque caustique est carbonatée, mais alors l'oxyde ammonio-mercuriel est impur.

» Dès que la combinaison s'est faite, on peut laver, exprimer la substance et la conserver sans altération, pourvu qu'elle soit abritée du contact de l'air ; mais si, au lieu de l'exprimer fortement, on la porte immédiatement dans une atmosphère desséchée par l'acide sulfurique, le composé jaune ne tarde pas à se foncer en couleur, et il change ainsi jusqu'à ce qu'il soit devenu tout à fait brun. L'oxyde s'est déshydraté en brunissant, puis il reste fixe dans sa constitution et inaltérable au contact de l'air.

» En chauffant l'oxyde devenu brun, il fait une nouvelle perte d'eau de $+100$ à $+130$ degrés, sans changer d'aspect ni de couleur.

» Voici la composition de ces divers oxydes :

Oxyde jaune ammoniacal...........	$3\,HgO + HgAzH^2 + HO + 2\,HO$
Oxyde brun formé au-dessus de l'acide sulfurique......................	$3\,HgO + HgAzH^2 + HO$
Oxyde brun à $+130$ degrés.........	$3\,HgO + HgAzH^2$

» Ce groupement, formé par la réunion de 4 équivalents d'oxyde de mer-

cure, de 1 équivalent d'ammoniaque et de 2 équivalents d'eau, n'est autre chose qu'une base. C'est une base énergique qui balance les affinités les plus fortes, qui déplace l'ammoniaque de ses sels aussi vivement que peuvent le faire la chaux et la baryte. Elle est elle-même déplacée de ses combinaisons par les alcalis caustiques; mais elle résiste ensuite sans rien perdre de ses éléments, quelle que soit l'addition de soude ou de potasse, à moins pourtant que la lessive alcaline ne soit concentrée et maintenue quelque temps à l'ébullition.

» La base brune anhydre, est plus fixe encore; elle demeure intacte en présence de la lessive de potasse la plus concentrée, portée à l'ébullition. La potasse fondue la décompose en azote, mercure métallique et bioxyde de mercure.

» Cette base se combine directement aux acides oxalique et sulfurique, quel que soit leur degré de concentration; elle constitue ainsi un oxalate et un sulfate régulièrement définis : elle absorbe très rapidement l'acide carbonique tant qu'elle est à l'état d'hydrate, et son carbonate, très stable, est d'une composition constante, qui correspond à celle de l'oxalate et du sulfate; mais ces acides, faibles ou énergiques, employés même en grand excès, se fixent toujours dans la proportion de 1 équivalent.

» Cet oxyde complexe, formé de 4 équivalents d'oxyde de mercure et de 1 équivalent d'ammoniaque, se combine à un seul équivalent d'acide carbonique, d'acide oxalique ou d'acide sulfurique. La combinaison saline se fait instantanément, et la base hydratée enlève l'acide carbonique à l'atmosphère et au carbonate d'ammoniaque comme le feraient la chaux et la baryte. Il est même presque impossible d'obtenir la base absolument exempte de carbonate, et cette absorption prompte de l'acide carbonique a fait décrire, dans le principe, l'oxyde de mercure ammoniacal comme une substance blanchâtre, propriété qui n'appartient qu'au carbonate.

» On peut envisager ces diverses combinaisons ammoniées du mercure comme des sels de cette base. Le turbith ammoniacal ne diffère en rien du sel obtenu par la combinaison directe de l'acide sulfurique et de la base ammonio-mercurielle. Soubeiran a décrit un nitrate qui se laisse représenter exactement par un équivalent d'acide nitrique et un équivalent de la même base. Rammelsberg a donné une analyse du bromate ammoniaco-mercuriel qui concorde rigoureusement avec les formules précédentes.

» On trouve enfin parmi les produits ammoniacaux qui dérivent du bichlorure de mercure et du biiodure, des groupements dans lesquels 1 équivalent d'oxygène de la base nouvelle est remplacé par 1 équivalent de chlore ou d'iode.

Base hydratée...........................	$3\,HgO + HgAzH^2 + HO + 2\,HO$
Base déshydratée au-dessus de l'acide sulfurique...........................	$3\,HgO + HgAzH^2 + HO$
Base anhydre à + 130 degrés............	$3\,HgO + HgAzH^2$
Carbonate.............................	$CO^2 + 3\,HgO,HgAzH^2 + HO$
Carbonate à + 135 degrés...............	$CO^2 + 3\,HgO,HgAzH^2$
Oxalate..............................	$C^2O^3 + 3\,HgO,HgAzH^2$
Sulfate..............................	$SO^3 + 3\,HgO,HgAzH^2$
Nitrate de Soubeiran..................	$AzO^5 + 3\,HgO,HgAzH^2,HO$

Bromate obtenu par Rammelsberg..........	$BrO^5,3\,Hg,HgAzH^2$
Chlorure provenant du lavage du précipité blanc par l'eau........................	$2\,HgO,HgCl,HgAzH^2$
Iodure obtenu par Rammelsberg en faisant bouillir l'ammoniaque à plusieurs reprises avec le biiodure de mercure............	$2\,HgO,HgI,HgAzH^2$

» Tous ces composés ne peuvent cependant être représentés par des sels de cette base. Parmi ceux-ci, il en est quelques-uns qui peuvent être considérés comme des sels doubles formés d'un sel ammoniaco-mercuriel combiné à un sel d'ammoniaque. On reconnaît, en effet, par l'expérience directe, que le bioxyde de mercure ammoniacal et les sels qu'il forme se dissolvent très bien dans plusieurs sels ammoniacaux, et notamment le sulfate, le nitrate et le chlorhydrate. Mitscherlich a analysé les nitrates doubles ainsi formés, et leur composition s'accorde très bien avec celle d'un sel double ; supposition conforme d'ailleurs, en tous points, aux affinités générales des sels ammonio-métalliques.

» Ainsi, un des nitrates doubles obtenus par Mitscherlich a pour formule

$$AzO^5 + 2\,HgO + AzH^3.$$

» En doublant la composition, on la représente très bien par

$$\underbrace{AzO^5,AzH^3,HO}_{\text{Nitrate d'ammoniaque.}} + \underbrace{AzO^5,3\,HgO,HgAzH^2.}_{\text{Nitrate de la base nouvelle.}}$$

» L'autre nitrate a pour formule

$$3\,(AzO^5,AzH^3,HO) + 4\,HgO.$$

» Cette formule peut très bien se disposer ainsi :

$$\underbrace{2\,(AzO^5,AzH^3,HO)}_{\text{Nitrate d'ammoniaque.}} + \underbrace{AzO^5,3\,HgO,HgAzH^2,2\,HO.}_{\text{Nitrate de la base.}}$$

» Le nitrate de la base, compris dans la formule précédente, ne renferme sans doute que 1 équivalent d'eau, comme le nitrate de Soubeiran.

» En traitant le sulfate de bioxyde de mercure par l'ammoniaque caustique en grand excès, on dissout tout le sel, et en faisant évaporer au-dessus de la chaux, dans une atmosphère close, on obtient, avec le temps, de gros cristaux prismatiques efflorescents qui, à l'état anhydre, se composent de

$$\underbrace{SO^3,AzH^3,HO}_{\text{Sulfate d'ammoniaque.}} + \underbrace{SO^3,3\,HgO,HgAzH^2.}_{\text{Sulfate de la base.}}$$

IODATE AMMONIO-MERCURIQUE.

L'iodate de bioxyde de mercure, traité comme l'oxalate, donne un produit différemment constitué. Les nombres obtenus par Millon pour le mercure et pour l'azote permettent de le représenter exactement comme une combinaison de 1 équivalent d'iodate ammonio-mercurique avec 2 équivalents d'iodate d'ammoniaque.

Le produit d'ailleurs ne supporte aucune perte d'eau par la chaleur; au voisinage de 180 degrés, il se décompose brusquement en produisant une quantité considérable de biiodure de mercure.

La formule est $AzHg^4OIoO^5+2(AzH^4O, IoO^5)+2HO$. Elle est analogue à celle d'un nitrate obtenu par Mitscherlich.

BROMATE $AzHg^4O,BrO^5+HO$.

On l'obtient dans l'action de l'ammoniaque sur le bromate mercurique. L'iodure de potassium et les sulfures alcalins l'attaquent sans peine; au contraire, la potasse a une action très faible, c'est un corps très explosif.

SULFITE $HgO, AzHg^4O,2SO^2+2HO$.

On l'obtient par l'action de la potasse sur le sulfite mercurico-ammonique (Hirzel).

SULFATE $Az(Hg^2)^4O,SO^3+2HO$.

C'est une poudre d'un gris foncé perdant facilement par la chaleur de l'eau, de l'acide sulfureux et de l'ammoniaque. On l'obtient par l'action de l'ammoniaque sur le sulfate mercureux.

SULFATE $AzHg^4O,SO^3+2HO$.

On obtient ce composé dans l'action de l'ammoniaque sur le sulfate mercurique. Ce corps se dissout rapidement, mais la solution étendue d'eau laisse déposer le sulfate $AzHg^4O,SO^3+2HO$. (C'est le turbith ammoniacal). On peut aussi laisser la solution s'évaporer à l'air libre; mais on obtient parfois d'autres corps contenant moins de mercure, suivant les conditions de la cristallisation

CARBONATE AMMONIO-MERCURIQUE $AzHg^4O,CO^2,3HO$.

Ce sel se prépare très bien en faisant arriver un courant d'acide carbonique dans de l'eau qui tient en suspension de l'oxyde ammonio-mercurique. Ce dernier enlève aussi au bicarbonate de potasse tout l'acide carbonique qui lui est nécessaire pour se constituer à l'état de sel neutre.

Le sel bien desséché résiste à une température de + 130 degrés. Audessus de ce point, la perte d'eau est très sensible ; elle est complète à 145 degrés, et la couleur du sel se fonce un peu après cette première modification. Si l'on continue de chauffer, il se fait de 180 à 200 degrés une nouvelle perte d'eau accompagnée d'un dégagement très prononcé d'ammoniaque ; la couleur devient d'un jaune très intense et il se forme un produit de nature particulière, qui retient tout l'acide carbonique et qui, néanmoins, ne fait plus effervescence avec les acides. L'acide chlorhydrique concentré seul réagit encore et détruit cette substance en dégageant un gaz dont la production s'accompagne d'une sorte de crépitation.

Sa formule est : $AzHg^4O,CO^2+3HO$.

OXALATE AMMONIO-MERCURIQUE.

Pour préparer cette combinaison, on fait digérer avec de l'ammoniaque caustique en excès de l'oxalate mercurique obtenu par double décomposition. Après une digestion assez prolongée, on lave le sel jusqu'à ce que les eaux n'aient plus de réaction alcaline.

C'est une poudre blanche, amorphe, qui fait explosion quand on la chauffe ; ce qui conduit à prendre pour l'analyser les mêmes précautions qu'avec l'hydrate ammonio-mercurique. L'explosion se fait sans qu'aucune perte d'eau la précède. Ce sel se représente par $2AzHg^4O,C^4O^6+4HO$.

CHLORURE $AzHg^4Cl$.

Ce composé correspond à l'oxyde $AzHg^4O$; c'est le chlorure de la base de Millon. On l'obtient à l'état anhydre par l'action du gaz ammoniac sur l'oxychlorure de mercure $HgCl,3HgO$ chauffé vers 150 degrés. C'est une poudre jaune soluble dans les acides. La potasse la décompose en mettant en liberté la base de Millon, sans dégorger d'ammoniaque. L'iodure de potassium transforme ce composé en iodure $AzHg^4I$.

Pour obtenir le chlorure hydraté $AzHg^4Cl,2HO$, on décompose le chlorure AzH^2Hg^2Cl par l'eau bouillante.

Combinaison avec le chlorhydrate d'ammoniaque. — On obtient un composé répondant à la formule $AzHg^4Cl,AzH^4Cl$ en traitant dans un tube de Faraday du chlorure mercurique par l'ammoniaque liquéfiée.

Combinaison avec le chlorure mercurique $AzHg^4Cl,HgCl$. — On l'obtient dans la décomposition du chlorure AzH^2Hg^2Cl par la chaleur. Ce sont de petites lamelles rouges qui se décomposent vers 400 degrés en dégageant de l'azote, du mercure et du chlorure mercureux.

L'acide sulfurique étendu, la potasse diluée, l'acide azotique, même concentré, sont sans action sur ce corps ; au contraire, l'acide chlorhydrique le décompose en chlorure mercurique et chlorhydrate d'ammoniaque.

IODURE $AzHg^4I$.

On l'obtient sous forme d'un composé très instable en traitant dans un tube de Faraday, de l'iodure mercurique par du gaz ammoniac liquéfié. On obtient ainsi une poudre brune qui se décompose très rapidement quand on la fond. La potasse, même à l'ébullition, est sans action sur cette matière ; l'acide chlorhydrique la décompose ; il en est de même de l'iodure de potassium, qui donne de l'ammoniaque avec mise en liberté de potasse.

On obtient ce composé beaucoup plus facilement à l'état d'hydrate $AzHg^4I + 2HO$. Il suffit pour cela de chauffer de l'iodure mercurique avec un grand excès d'ammoniaque concentrée. La matière, jaune au début, brunit assez rapidement ; elle contient en outre de l'iodhydrate d'ammoniaque, et quelquefois de l'iodure mercurique. On la lave à l'éther, qui dissout ces deux iodures.

GROUPE $AzHg^3H$.

AZOTATE $Az(Hg^2)^3HO,AzO^5+3HO$.

Il s'obtient dans l'action ménagée de l'ammoniaque sur l'azotate mercureux : on précipite cet azotate par une quantité insuffisante d'ammoniaque, puis on achève, après avoir filtré la liqueur, la précipitation par l'ammoniaque. Le précipité formé en dernier lieu correspond à la composition

$$Az(Hg^2)^3HO,AzO^5 + 3HO.$$

Le précipité formé tout d'abord est l'azotate

$$Az(Hg^2)^2H^2O,AzO^5.$$

AZOTATE $AzHg^3HO,AzO^5+HO$.

C'est un précipité blanc très fin que l'on obtient par l'action de l'ammoniaque sur une dissolution presque neutre d'azotate mercurique. Ce précipité se dépose lentement ; on peut le sécher à 100 degrés sans qu'il se décompose, mais

en présence de l'eau à 100 degrés il perd de l'azotate d'ammoniaque (Mitscherlich).

SULFATE $AzHg^3HO,SO^3 + 2HO$.

Ce corps a été obtenu par Millon dans l'évaporation ménagée de la solution de sulfate mercurique dans l'ammoniaque.

GROUPE AzH^2Hg^2Cl.

CHLORURE AzH^2Hg^2Cl.

Ce composé est souvent désigné sous le nom de *chloramidure de mercure* ou sous celui de *précipité blanc infusible* par analogie avec le composé $AzH^2Hg^2Cl + AzH^4Cl$ qui sera décrit plus loin, et qui est désigné sous le nom de précipité blanc fusible. On obtient ce composé en précipitant une solution de bichlorure de mercure par de l'ammoniaque en très léger excès. On lave avec l'eau froide, puis on sèche à une température assez basse. La réaction qui se produit est la suivante : $2HgCl + 2AzH^3 = AzH^4Cl + AzH^2Hg^2Cl$; souvent le précipité répond à une autre formule, par exemple lorsque le chlorure mercurique est en grand excès ; on obtient alors le composé $AzH^2Hg^2Cl,2HgCl$; ou bien, lorsqu'on lave à l'eau chaude le précipité, on a alors l'hydrate de chlorure $AzHg^4Cl,2HO$ décrit précédemment. Ce dernier composé n'est même pas stable, car un lavage à l'eau froide le transforme en des produits mal définis qui sont intermédiaires entre les deux composés $AzH^2Hg^2Cl,2HgCl$ et $AzHg^4Cl,2HO$.

En versant de l'ammoniaque caustique dans du bichlorure de mercure en solution aqueuse, il se fait aussitôt un précipité blanc qui augmente par l'addition de l'alcali volatil et ne disparaît pas dans un excès de réactif. On obtient encore un précipité blanc lorsqu'on fait tomber inversement et goutte à goutte la solution de sublimé dans l'ammoniaque. Si l'on prend séparément chaque produit formé dans un excès de l'un ou de l'autre réactif, on est porté, au premier examen, à les confondre ensemble. Tous deux, en effet, d'une égale blancheur, se suspendent de même dans le liquide auquel ils communiquent un aspect émulsif ; et si on les examine au microscope, ils se présentent l'un et l'autre sous forme de globules arrondis, disséminés, et d'un ténuité extrême. Mais la composition chimique est loin de confirmer cette identité apparente : pour peu que les conditions où se fait le mélange viennent à changer, la composition change aussi, et, si l'on fait intervenir l'influence des lavages à l'eau froide ou à l'eau chaude, les variations seront extrêmes. La proportion du mercure oscillera entre 76 et 85,5 pour 100; celle du chlorure entre 7,5 et 21; et celle de l'azote entre 3 et 6.

La chaleur décompose le chloramidure de mercure en azote, ammoniaque et calomel.

Une chaleur plus ménagée décompose le chloramidure en deux autres chlo-

rures avec dégagement de gaz ammoniac. Ces deux chlorures ont pour formules $AzH^3,2HgCl$ et $AzHg^4Cl + HgCl$.

L'eau bouillante le dédouble en chlorhydrate d'ammoniaque et $AzHg^4Cl,2HO$. La potasse facilite beaucoup ce dédoublement. Le sulfure de baryum décompose totalement le chloramidure en le transformant en sulfure avec mise en liberté de tout l'azote à l'état d'ammoniaque. L'iodure de potassium fournit une réaction analogue. L'iode forme avec le chloramidure de mercure de l'iodure d'azote.

Le gaz acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide azotique le décomposent. Ces deux acides donnent même, d'après Kossmann, des combinaisons de sulfate et d'azotate mercurique avec les produits de la décomposition.

Quand on met le chlorure amidomercurique (1) en contact avec de l'eau acidifiée par une forte quantité d'acide azotique, l'action est peu prononcée à froid; mais, lorsqu'on chauffe le mélange, le précipité blanc se dissout lentement et disparaît entièrement. Après avoir filtré la liqueur, on l'évapore et on obtient une cristallisation abondante, composée de lames blanches douées d'un éclat argentin.

Ces cristaux mis en contact avec l'eau ne s'y dissolvent pas, mais rendent l'eau laiteuse; la potasse caustique en dégage, par l'action de la chaleur, une petite quantité de gaz ammoniac; la teinture d'indigo et l'acide sulfurique, ou un cristal de sulfate ferreux, et l'acide sulfurique, y démontrent la présence de l'acide azotique; le chlore et le mercure y sont facilement décelés, l'éther lui enlève une grande quantité de chlorure mercurique, qu'il laisse déposer en belles aiguilles.

La formule est :

$$4(HgCl),AzH^4O,AzO^5.$$

FLUORURE $AzHHg^3Fl, HgFl,2HO$ (?).

Lorsque, dans la préparation du chloramidure de mercure, on remplace le bichlorure de mercure par le fluorure mercurique, on obtient un composé d'une composition différente : $AzHHg^3Fl,HgFl,2HO$. Il se présente sous forme d'une masse gélatineuse, se formant lentement à froid, et immédiatement à chaud (Finkener, *Pogg.*, CX, 142, 628).

CHLORURE $AzH^2(Hg^2)^2Cl$, OU CHLORAMIDURE MERCUREUX.

On obtient ce composé par l'action d'une dissolution d'ammoniaque sur le calomel. La poudre noircit en donnant le composé AzH^2Hg^4Cl. Ce corps est facilement détruit par la chaleur, qui le décompose en azote, ammoniac, chlorure mercureux et mercure (Kane). Un courant de gaz acide chlorhydrique sec le transforme en calomel et sel ammoniac.

(1) Kossmann, *Ann. de chim. et de phys.*, 3e sér., t. XXVII, p. 240.

CHLORURE $AzH^2Hg^2Cl,2HgCl$.

On l'obtient dans l'action de la dissolution d'ammoniaque sur le chlorure mercurique en grand excès. C'est un corps blanc insoluble dans l'eau (Millon).

CHLORURE AzH^2Hg^2Cl,AzH^4Cl.

Ce composé est souvent désigné sous le nom de précipité blanc fusible. On l'obtient en précipitant une solution formée de parties égales de bichlorure de mercure et de chlorhydrate d'ammoniaque par le carbonate de soude. Mitscherlich l'obtient un peu différemment sous forme de petits décaèdres rhomboïdaux, en versant une dissolution de bichlorure de mercure dans un mélange bouillant de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque jusqu'à ce qu'un précipité permanent commence à se former; les cristaux se déposent lorsque la liqueur revient à la température ordinaire. Ce composé fond facilement, mais en se décomposant partiellement avec dégagement d'ammoniac, et en se transformant en un mélange de chlorures mercureux et mercurique.

Tous les acides, même les plus faibles, tels que l'acide acétique, le dissolvent facilement.

BROMURE $AzH^2(Hg^2)Br^2$.

On obtient ce composé par l'action de la dissolution d'ammoniaque sur le bromure mercureux.

BROMURE AzH^2Hg^2Br.

C'est le composé correspondant au précipité blanc infusible; on l'obtient dans l'action du bromure mercurique sur l'ammoniaque. Ce corps est insoluble dans l'eau et dans l'alcool; la chaleur le décompose en bromure $AzH^3,2HgBr$, et en gaz ammoniac.

SULFATE $AzHg^2H^2O,SO^3+HO$.

Ce sel a été obtenu par Millon dans l'évaporation à l'air libre de la solution ammoniacale de sulfate mercurique.

SULFATE DOUBLE $AzHg^2H^2O,AzH^4O,2SO^3$.

Ce corps a été obtenu par Schmieder dans l'action ménagée de l'oxyde mercurique sur une solution froide de sulfate d'ammoniaque. La dissolution évaporée dans le vide laisse déposer de petits cristaux appartenant au système du prisme orthorhombique. Il est décomposé par l'eau et la potasse.

AZOTATE $AzH^2(Hg^2)^2O,AzO^5+HO$.

On obtient ce composé en traitant une solution d'azotate mercureux, bien neutre, par de l'ammoniaque en quantité insuffisante. Ce corps est soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant et dans l'acide acétique.

AZOTATE AzH^2Hg^2O,AzO^5+HO.

On obtient ce composé en faisant bouillir l'azotate d'ammoniaque avec l'oxyde mercurique (Kane). Ce sont des cristaux jaunes facilement décomposés par les sulfures alcalins et par l'acide chlorhydrique; les autres acides et les alcalis sont au contraire sans grande action sur ces corps. On obtient encore ce composé par l'action de l'ammoniaque sur l'azotate mercurique (Meyer). L'eau décompose ce corps en le transformant en azotate :

$$AzHg^4O,2\,AzH^4O,3\,AzO^5+2\,HO.$$

AZOTATE BASIQUE $AzHg^4O,5\,HgO,2\,AzO^5$.

Ce corps s'obtient par l'action d'un très grand excès d'ammoniaque sur une solution concentrée d'azotate mercurique.

ARSÉNIATE $Az(Hg^2)^2H^2O,AsO^5$.

Obtenu dans l'action de l'oxyde de mercure sur l'arséniate d'ammoniaque.

PHOSPHATE $AzHg^4O,2\,HgO,PhO^5+2\,HO$.

Obtenu dans l'action de l'oxyde de mercure sur le phosphate d'ammoniaque. L'iodure et le sulfure de potassium le décomposent (Hirzel).

GROUPE AzH^3Hg.

MERCURAMMONIUM AzH^3Hg.

L'ammoniaque liquide est sans action sur le mercure métallique. On l'obtient au moyen de l'alliage de sodium et d'ammonium et du chlorure de mercure comme le zinc ammonium. C'est un liquide d'un bleu foncé d'un fort éclat métallique.

CHLORURE $AzH^3(Hg^2)Cl$.

Le gaz ammoniac sec n'est pas sensiblement absorbé par le calomel sec; mais en présence de l'eau on obtient une poudre noire dégageant facilement de l'ammoniaque, par exemple sous l'influence de la chaleur.

IODURE AzH^3HgI.

Le gaz ammoniac est absorbé par l'iodure mercurique sec, en donnant une combinaison blanc sale facilement altérable. Lorsqu'on opère en présence de l'eau, on obtient un hydrate contenant trois équivalents d'eau. On l'obtient anhydre cristallisé en petites aiguilles en dissolvant l'iodure mercurique dans de l'éther, et traitant la liqueur par du gaz ammoniac bien sec.

FLUORURE $AzH^3(Hg^2)Fl$.

On obtient ce composé par l'action directe du gaz ammoniac bien sec sur le fluorure mercureux. Ce corps se décompose au contact de l'eau : il ne se produit pas avec la dissolution d'ammoniac.

DOSAGE DU MERCURE.

Il existe divers procédés de dosage pour les sels mercureux et pour les sels mercuriques ; nous les examinerons séparément.

DOSAGE DU MERCURE DANS LES SELS MERCUREUX.

Le mercure est dosé, dans les sels mercureux, à l'état de protochlorure insoluble, soit par pesée, soit par méthodes volumétriques.

MÉTHODE PAR LES PESÉES.

Le composé mercuriel dissous étant à l'état de sel mercureux, on précipite la dissolution par du chlorure de sodium; il se forme du protochlorure de mercure insoluble ; on le lave, on le recueille sur un filtre taré et on le pèse après l'avoir séché à 100 degrés. Cette méthode est très précise.

Pour amener un certain nombre de sels mercureux en dissolution, il suffit de les mettre en digestion pendant un certain temps avec de l'acide azotique étendu

exempt d'acide chlorhydrique, à la température ordinaire ; à chaud, on ne pourrait éviter la formation d'un peu de sel de bioxyde.

Il faut éviter aussi, dans cette opération, la présence d'un trop grand excès d'acide azotique ; si cependant la liqueur était trop acide, on la neutraliserait un peu avec du carbonate de soude avant la précipitation.

MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES.

Avec l'hyposulfite de soude. — Le sel mercureux est précipité à l'état de protochlorure et lavé ; on crève le filtre, on recueille le précipité dans un vase et l'on ajoute de l'iode en excès, en quantité connue, qui transforme le sous-chlorure en iodure mercurique. On dose ensuite l'excès d'iode employé au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de soude. Cette marche est préférable à celle qui consisterait à chercher la quantité d'iode nécessaire à la réaction parce que la transformation du sous-chlorure en biiodure a surtout lieu en présence d'un excès d'iode.

Avec l'azotate d'argent. — On précipite la dissolution du sel mercureux avec du chlorure de sodium en solution titrée et en excès, parce qu'on ne peut pas voir nettement, comme avec l'argent, la fin de l'opération ; on filtre, on lave et l'on recherche dans la liqueur l'excès de chlorure de sodium employé, au moyen de l'azotate d'argent. La fin de la précipitation se voit nettement alors, parce que le chlorure d'argent se rassemble facilement.

DOSAGE DU MERCURE DANS LES SELS MERCURIQUES.

Ce dosage se fait soit par les méthodes de pesée, soit par les méthodes volumétriques.

MÉTHODES PAR LES PESÉES.

Le mercure est pesé, dans ces méthodes, à l'état métallique, à l'état de protochlorure, de bisulfure ou de bioxyde.

Dosage à l'état de mercure métallique. — Pour réduire le sel mercurique à l'état de mercure, on peut opérer par la voie sèche ou par la voie humide ; la première méthode est préférable à la seconde pour l'exactitude des résultats.

1° *Voie sèche.* — Pour réduire les sels de mercure à l'état de mercure métallique, on chauffe la matière à analyser avec de la chaux dans un tube à analyse organique. L'opération se fait de la façon suivante : Le tube a environ 45 centimètres de long ; on met au fond une colonne d'environ 6 centimètres

de bicarbonate de soude et de craie en poudre, destinée à fournir de l'acide carbonique quand on la chauffera; on met à la suite de la chaux calcinée, puis le mélange intime de la matière à analyser avec de la chaux vive; puis on achève de remplir le tube avec de la chaux. Le tube est ensuite effilé et l'on fait arriver sa pointe à la surface de l'eau contenue dans un petit ballon. On chauffe alors, en commençant par la partie la plus rapprochée de la pointe, puis on avance peu à peu jusqu'à l'endroit où se trouve le sel de mercure. Celui-là est alors décomposé et le mercure métallique vient se condenser dans le ballon sous l'eau. A la fin de l'opération, on chauffe l'extrémité du tube, ce qui produit un dégagement d'acide carbonique et balaye l'appareil en le débarrassant des vapeurs de mercure qu'il peut encore contenir. Après un certain temps, le mercure se rassemble en une gouttelette que l'on transvase dans un creuset en porcelaine pour le dessécher, on enlève la plus grande partie de l'eau avec du papier buvard, puis on sèche dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique; il ne faut pas chauffer.

2° *Voie humide.* — Le sel de mercure étant à l'état de chlorure mercurique (exempt d'azotate), on le traite par une dissolution de protochlorure d'étain en excès. On fait bouillir pendant quelque temps, puis on ferme le vase où l'on a fait l'opération et on laisse refroidir. Il se forme du mercure sous forme de fines gouttelettes qui se réunissent à la longue en un globule que l'on lave et que l'on sèche comme précédemment.

Cette méthode donne des résultats trop faibles en général.

Dosage à l'état de protochlorure. — On traite la solution mercurique, fortement étendue si elle contient de l'acide nitrique, par de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphoreux. Il se produit un précipité que l'on abandonne à lui-même pendant douze heures à la température ordinaire. Le sel est alors réduit à l'état de protochlorure; on le lave à l'eau tiède et on le recueille sur un filtre taré que l'on sèche à 100 degrés (Rose, *Ann. Pogg.*, CX, 529).

Dosage à l'état de sulfure mercurique. — La solution étendue, additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique, est traitée par l'acide sulfhydrique (gazeux ou en dissolution). On laisse le sulfure se déposer, ce qui a lieu en peu de temps, puis on lave rapidement avec de l'eau froide, on sèche à 100 degrés et l'on pèse. Les résultats sont bons lorsque la dissolution mercurique est pure ou du moins ne contient pas de corps pouvant donner lieu, avec l'acide sulfhydrique, à un dépôt de soufre, tels qu'un sel de peroxyde de fer, du chlore libre, etc.

Dans le cas où le sulfure de mercure contient du soufre, on traite le précipité par le sulfite de soude à chaud; le soufre se dissout, on lave de nouveau le précipité et on le recueille sur le filtre où il se trouvait avant le traitement par le sulfite. Quand la quantité de soufre est un peu considérable, il est bon de traiter le précipité à plusieurs reprises par le sulfite de soude; dans le cas où le soufre est, au contraire, en très petite quantité, un lavage au sulfure de carbone suffit pour priver le précipité du soufre qu'il contient.

Dosage à l'état de bioxyde de mercure. — On peut doser le mercure à cet

état, lorsqu'il est combiné avec l'acide azotique ou l'acide azoteux. On chauffe le sel dans un tube parcouru par un courant d'air; il faut avoir soin de ne pas atteindre dans cette opération la température à laquelle l'oxyde de mercure est décomposé (Marignac).

MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES.

Méthode par le sulfate ferreux. — Dans cette méthode, le composé mercurique étant à l'état de bichlorure, on traite la dissolution par une quantité connue, en excès, de sulfate double de protoxyde de fer et d'ammoniaque. On neutralise ensuite la liqueur avec de la soude, puis on mesure, avec le permanganate de potasse, l'excès de sel de fer employé; on sait ainsi la quantité de sel ferreux peroxydé, on calcule alors la quantité de bichlorure, sachant que la réaction est la suivante :

$$2HgCl + 2FeCl = Hg^2Cl + Fe^2Cl^3.$$

Il faut éviter dans ce dosage l'accès de l'air, parce que le sel ferreux, surtout en solution alcaline, se peroxyde facilement.

Méthode par le phosphate de soude. — Cette méthode est fondée sur l'observation suivante : le phosphate de soude précipite les sels mercuriques, autres que le bichlorure, en donnant du phosphate mercurique; non seulement le bichlorure n'est pas précipité par le phosphate de soude, mais encore le phosphate mercurique récemment précipité (qui n'est pas encore devenu cristallin, ce qui arrive assez vite), traité par le chlorure de sodium, est décomposé en donnant du phosphate de soude et du bichlorure de mercure. Cette réaction permet de doser les sels mercuriques de deux façons différentes :

1° A la solution du sel mercurique, on ajoute du phosphate de soude, qui donne un précipité de phosphate mercurique, et l'on cherche quelle quantité de solution titrée de chlorure de sodium il faut ajouter pour que le précipité disparaisse. A 1 équivalent de chlorure de sodium employé correspond 1 équivalent de sel mercurique;

2° On verse une quantité connue de solution de chlorure de sodium et on l'additionne de quelques gouttes de phosphate de soude, puis, dans cette liqueur, on verse, au moyen d'une burette graduée, la solution mercurique à analyser jusqu'à apparition d'un précipité permanent.

La première méthode donne des résultats trop faibles et la seconde des résultats trop forts; en les combinant, on arrive à des moyennes satisfaisantes.

Pour que ces méthodes s'appliquent avec exactitude, il faut qu'il n'y ait pas d'autres métaux que le mercure et que la solution soit seulement très légèrement acide (on la neutralise avec le carbonate de soude).

On a conseillé d'autres réactifs indicateurs pouvant remplacer le phosphate de soude; tels sont l'urée et le ferricyanure de potassium, mais ils ne présentent aucun avantage et sont même plus sensibles à l'influence des métaux étrangers ou de l'acidité de la liqueur.

MÉTALLURGIE DU MERCURE.

La métallurgie du mercure est, en théorie, une des plus simples; mais la facile volatilité du mercure constitue toujours une perte, et c'est la difficulté principale que l'on rencontre dans l'extraction du mercure. Le minerai employé est le sulfure de mercure, et presque toujours c'est par grillage que l'on sépare le mercure du soufre, celui-ci passant à l'état d'acide sulfureux; c'est principalement dans les procédés employés pour la condensation du mercure que diffèrent les diverses usines.

Bien rarement, et seulement lorsque le minerai est pauvre, comme dans le duché de Deux-Ponts, le sulfure est traité par la chaux, qui met le métal en liberté. Cette opération se fait dans des cornues en fonte munies de récipients où le mercure vient se condenser.

La mine de mercure la plus abondante est maintenant celle de New-Almaden, en Californie; celle d'Almaden, en Espagne, est ensuite la plus importante; longtemps même, c'était de beaucoup la plus productive; Idria, en Carniole, ne vient qu'en troisième rang.

Nous allons passer successivement en revue les procédés employés dans ces trois pays, en empruntant les détails au Mémoire de M. Kuss sur les mines et usines d'Almaden, à celui de M. Huyot sur celles d'Idria, et à celui de M. Coignet sur celles de New-Almaden.

USINE D'ALMADEN.

PRÉPARATION MÉCANIQUE.

Le minerai, tel qu'il sort de la mine, est chargé sur des charrettes à bœufs et conduit ainsi jusqu'à l'usine de distillation, où il n'est soumis qu'à une classification grossière dans le voisinage des fours auxquels on le destine. On le divise, d'après son aspect, en trois classes : minerai supérieur, minerai moyen, minerai pauvre.

Le minerai supérieur, appelé ordinairement métal, prend le nom de cinabre lorsqu'il est très riche et d'un grain assez fin pour pouvoir être travaillé : on l'emploie alors à la fabrication de petits objets d'ornement, d'encriers, de presse-papiers, etc.... ; au point de vue métallurgique, il convient donc de faire abstraction de cette variété, d'ailleurs assez rare. Le métal ordinaire tient environ, en moyenne, 25 pour 100 de mercure; il forme à peu près 16,14 pour 100 de la masse entière du minerai en morceaux.

Le minerai moyen s'appelle *china* lorsqu'il est en morceaux de 100 à 250 centimètres cubes, et *requierbo* lorsqu'il forme des masses plus considérables.

Le minerai pauvre, désigné sous le nom de *solera pobre* ou *solera negra*, est formé par de grands blocs de quartzine noire, présentant seulement des mouches de cinabre, ainsi que par des morceaux un peu gros de schiste légèrement imprégné. Il constitue environ 24,21 pour 100 du minerai en morceaux ; sa teneur moyenne est de 0,80 pour 100 de mercure.

Lorsqu'on a enlevé du minerai tel qu'il sort de la mine les morceaux d'une certaine dimension pour en faire le métal, la china ou la solera pobre, il reste des grenailles et des menus mêlés d'une assez grande quantité de schiste stérile, de débris de diverses natures, tels que fragments de briques et de bois : on donne à tout ce résidu le nom de *bacisco ;* un criblage retient les morceaux dont le volume dépasse 40 centimètres cubes ; les terres restantes sont mouillées, puis agglomérées grossièrement de manière à former des briquettes en forme

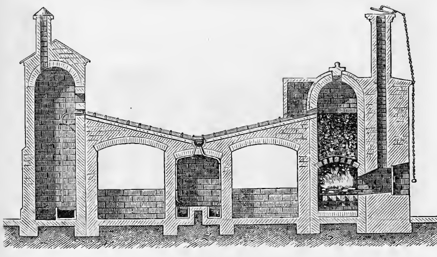


Fig. 21.

de pyramide tronquée, auxquelles on donne improprement le nom de *boules de bacisco.*

Le bacisco, c'est-à-dire en somme le menu, forme sensiblement le quart du minerai gros. Quant à sa teneur, on peut admettre qu'elle est à peu près la teneur moyenne, puisque ce menu est formé de débris de morceaux de toutes richesses. On obtient en grenaille criblée un peu moins du quart du menu.

On emploie, à Almaden, deux types de fours, tous deux d'ailleurs connus depuis longtemps. Le plus ancien est le four dit *four de Bustamante*, qui, imaginé par Lope Saavedra Barba, à Huancavelica, fut introduit à Almaden en 1633, par Bustamante ; l'autre a été copié, au commencement de ce siècle, sur les fours à chambre de condensation alors en usage à Idria, et on lui a conservé le nom de four d'Idria, quoiqu'il soit abandonné dans cette dernière localité.

Les fours de Bustamante, ou fours à aludels, sont toujours réunis deux par

deux; ils sont dans l'usine entière au nombre de vingt, formant dix groupes de deux fours chacun.

Le four proprement dit est une cuve cylindrique de 2 mètres de diamètre sur 6^m,50 de hauteur; la cuve est fermée, à sa partie supérieure, par une voûte hémisphérique, percée d'une ouverture destinée au chargement du minerai. Une paroi à claire-voie en maçonnerie de briques, nommée *la red*, divise la cuve, à mi-hauteur, en deux compartiments : cette red est formée par une série d'arcs en briques, parallèles les uns aux autres.

Le compartiment inférieur est le foyer; une porte, placée de côté, sert à introduire le combustible et à attiser le feu : elle s'appelle l'*atizadero*. Une cheminée, placée près de l'atizadero, sert à faciliter la combustion en activant le tirage et à éviter le passage, dans l'appareil de condensation, de la plus grande

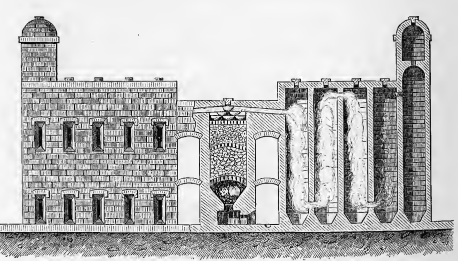


Fig. 22.

partie des fumées. On y brûle des branches d'arbustes désignées sous le nom de *monte-bajo.*

Le compartiment supérieur ou le vase est celui qui reçoit la charge; il communique par une série de fenêtres avec douze files parallèles d'allonges en terre nommées *aludels*, qui s'emboîtent les unes dans les autres de manière à former une véritable conduite à section variable; les joints sont lutés le plus exactement possible. Les aludels, au nombre de quarante ou quarante-cinq dans chaque file, sont disposés sur deux plans inclinés convergents, appelés, le premier *cabeza* (tête) ou premier demi-plan, le deuxième *rabera* (arrière) ou deuxième demi-plan. Les aludels du demi-plan de tête portent au ventre une ouverture de 2 à 4 millimètres de diamètre, qui permet au mercure condensé dans la panse de l'allonge d'en sortir et de descendre le long du plan incliné jusqu'à un canal en pente légère suivant la ligne d'intersection des deux demi-plans. Les aludels du deuxième demi-plan n'ont pas ces ouvertures; ils aboutissent à deux chambres de condensation (une chambre par six files), surmon-

tées de petites cheminées dont on peut ouvrir plus ou moins le registre pour régler le tirage au point que l'on juge convenable.

Le mercure sortant des aludels coule par le canal du bas du demi-plan de tête jusqu'à un récipient en pierre nommé *pila* ou *pileta*. Des conduites souterraines en fer le conduisent ensuite directement au magasin.

Le four d'Idria ne diffère réellement du four de Bustamante que par les appareils de condensation et par les dimensions.

Le four proprement dit a 3 mètres de diamètre et $7^m,50$ de hauteur; le feu y est, comme au four à aludels, séparé du minerai par une voûte à jours. Le compartiment supérieur communique, par cinq conduites de chaque côté, avec deux systèmes de six chambres chacun, communiquant l'une avec l'autre par des ouvertures alternativement placées en haut et en bas. La dernière de chacune de ces chambres est plus haute que les précédentes, de manière à former cheminée.

Les chambres de condensation sont revêtues d'une couche de ciment de Portland pour empêcher le mercure de se perdre par les joints de la maçonnerie. Leur base a la forme d'une pyramide tronquée renversée, au sommet de laquelle se réunit le mercure pour aller, par un petit canal, au réservoir en pierre et de là, par les conduites souterraines, au magasin central.

L'usine d'Almaden n'a que deux de ces fours d'Idria ; ils sont réunis dans un seul massif.

La canalisation souterraine, qui permet au mercure de tous les fours de descendre par son propre poids jusqu'au magasin, est assurément un ouvrage bien simple : elle n'a néanmoins été établie qu'en 1871 ; grâce à ce travail, on évite des pertes dans le transport, et surtout on rend la fraude beaucoup plus difficile qu'elle ne l'était auparavant.

Le magasin est un bâtiment isolé, sévèrement surveillé, contenant douze cuves en fer, destinées à recevoir chacune le mercure qui provient d'un groupe de deux fours. Ces cuves sont exactement graduées, de manière que la seule inspection du niveau permette de connaître le poids de mercure renfermé dans chacune d'elles.

TRAITEMENT DU MINERAI.

La réaction sur laquelle est fondée la métallurgie du mercure est d'une très grande simplicité. En présence de l'air, à une température suffisamment élevée, le sulfure de mercure se grille, donnant naissance à du mercure métallique, en vapeurs, et à de l'acide sulfureux. Le grillage s'effectue dans la cuve, la condensation des vapeurs dans les aludels du four de Bustamante ou dans les chambres du four d'Idria.

Voici de quelle manière se fait le travail :

1° *Au four Bustamante.* — Chaque opération, au four à aludels, dure trois jours.

Le chargement s'effectue en déposant d'abord sur la red (la grille en briques) une couche de $0^{m},40$ de solera pauvre, ou, à son défaut, de pierre de carrière entièrement stérile. Sur cette première couche, on jette les morceaux les plus gros de minerai pauvre, puis une certaine quantité de china pauvre et de requierbo, au-dessus de laquelle s'entasse le métal (minerai riche) jusqu'à la hauteur des fenêtres. On met sur le métal les débris d'aludels cassés dans les opérations antérieures, et l'on achève de remplir avec les briquettes ou boules de bacisco. On fait parfois aussi entrer dans ces briquettes les poussières mercurielles riches provenant de la condensation, et retirées des aludels aux opérations précédentes. Les boules sont alors naturellement plus riches que lorsqu'elles ne sont faites que de minerais menus et de terres.

Les charges ne sont ni pesées, ni même mesurées; les ouvriers ont toutefois une assez grande habitude des fours pour ne faire varier qu'assez peu la composition de la charge.

On commence la charge par la porte de chargement latérale, qu'on mure à mesure que le lit de minerai s'élève; on l'achève par l'ouverture supérieure, que l'on ferme également, quand le four est rempli, avec une pâte formée de cendres et d'eau; la même pâte sert à luter les joints des aludels, et les portes de chargement par où pourraient s'échapper les vapeurs mercurielles.

Lorsque le four est ainsi préparé, on allume le feu dans le foyer, on le continue pendant huit à dix heures; la consommation de combustible, pendant ce temps, est de $2^{t},20$ à $2^{t},50$ de bois.

Après dix heures de feu commence la période de calcination spontanée, dite de *brasa* (braise), par opposition à la première, qui s'appelle de *lama* (flamme). Elle dure de quarante-cinq à quarante-six heures. Pendant ce temps, le grillage du minerai continue, et la température se maintient grâce à la combustion du soufre du minerai.

Alors commence la période du refroidissement du four : on ouvre l'ouverture du chargement et la porte du foyer, on nettoie celui-ci, et l'on enlève les cendres; les ouvriers entrent ensuite dans le foyer et déchargent les résidus de calcination, puis recommencent immédiatement à charger; ces deux dernières opérations ne prennent pas plus de deux heures.

L'ensemble d'une calcination porte le nom de *cohura* (fournée); chaque cohura dure trois jours, ainsi répartis :

Chargement.........	1 heure
1° Période feu......	8 à 10 heures
2° Calcination.......	45 à 46 —
3° Refroidissement...	18 —
	72 heures.

Les résidus de la calcination portent le nom impropre de scories. On les examine pour en séparer quelques morceaux mal calcinés; le reste est chargé sur des charrettes à mules et conduit au dépôt des scories, derrière l'enceinte de l'usine.

Tous les quinze jours, après cinq opérations par conséquent, on lève les aludels du premier demi-plan, pour en détacher l'épaisse couche de poussière

mercurielle (hollines) qui les tapisse, ainsi que le mercure qui abonde dans la panse des allonges. Cette opération ne se pratique pour les aludels du deuxième demi-plan que tous les deux mois; la quantité de mercure qui s'y condense est, en effet, peu considérable. Les poussières ramassées dans ces nettoyages subissent une sorte de préparation mécanique sur un plan incliné; on les agite avec de l'eau, et l'on réussit ainsi à en séparer mécaniquement les gouttelettes de mercure qu'elles retiennent. Les résidus, formés de cendres souvent assez fortement imprégnées de mercure ou de sels mercuriels, sont employés à la préparation des briquettes.

2° *Travail au four d'Idria.* — Le travail au four d'Idria ressemble beaucoup à celui au four de Bustamante; les proportions seules sont changées.

La durée d'une opération est de six jours : le premier sert au nettoyage et au chargement; le deuxième, à la combustion du bois dans le foyer; le troisième et le quatrième, à la calcination du minerai, sans feu extérieur; le cinquième, au refroidissement; et le sixième, à l'enlèvement des scories.

Les poussières déposées dans les chambres se lavent dans les chambres mêmes; les résidus servent, comme ceux des fours de Bustamante, à la fabrication des briquettes de menu, et une partie au moins du mercure qu'ils contiennent est ainsi réutilisée.

Le mercure réuni au magasin est enfermé dans des bouteilles en fer forgé, bien connues, de 0m,30 de hauteur et 0m,13 de diamètre, dont le goulot est disposé de manière à recevoir un bouchon à vis formant fermeture hermétique. Ces bouteilles, qui portent le nom de *frascos*, pèsent vides 5kg,5 à 6kg.5, et reçoivent chacune 34kg,507 de mercure (trois arrobes ou 75 livres de Castille). Le frasco vide coûte de 6 fr. 50 à 7 francs.

USINE D'IDRIA.

A Idria, on emploie trois sortes de fourneaux : le fourneau Léopold, le fourneau à flamme et le fourneau Hahner.

FOURNEAU LÉOPOLD.

Le fourneau Léopold comprend trois parties : le four proprement dit, les chambres et la cheminée.

1° *Four proprement dit.* — Le four est lui-même formé de trois parties : la partie inférieure est la chauffe; le bois est placé sur des grilles en fer. Le chargement de la chauffe se fait par une porte. Au-dessus de la chauffe est une seconde partie, séparée de la partie inférieure par une voûte en briques laissant entre elles des intervalles. La troisième partie est séparée de la seconde par

une plate-bande en briques, percée d'ouvertures. Cette troisième partie est en communication avec les chambres de condensation.

Le four est entièrement construit en briques réfractaires; les fondations sont en conglomérat d'une extrême dureté. Il y a quatre fours analogues accolés chacun d'eux à un système de chambres particulier et une cheminée particulière.

2° A la suite de chaque fourneau, il y a sept chambres de condensation; chacune d'elles a $9^m,50$ de haut. Les dimensions du rectangle qui forme la base des chambres sont $2^m,52$ et $3^m,15$. Chaque chambre présente deux ouvertures latérales, l'une à la partie supérieure, l'autre à la partie inférieure. Ces ouvertures livrent passage aux vapeurs de mercure.

Les parois des chambres sont en briques, recouvertes d'un enduit formé de

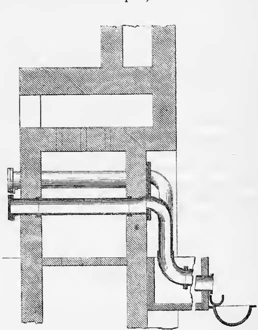


Fig. 23. — Four pour le traitement des poussières.

chaux et de sable. La sole est faite d'argile fortement damée. Par-dessus est une maçonnerie recouverte d'un second lit d'argile que l'on humecte et que l'on bat ensuite jusqu'à dessiccation complète. La sole consiste en deux plans inclinés, qui forment un thalweg, sur lequel coule le mercure pour se rendre dans de petites fosses mises en communication par un canal avec un réservoir commun. La dernière chambre présente une disposition particulière : dans cette chambre sont des plans inclinés en bois disposés en surplomb les uns au-dessus des autres; un courant d'eau continu ruisselle sur ces plans inclinés et vient tomber dans un canal en bois qui l'amène à l'extérieur.

La cheminée renferme plusieurs compartiments que les vapeurs de mercure traversent avant de se répandre dans l'atmosphère.

Les minerais qui doivent être chargés dans le fourneau Léopold sont déposés dans deux halles voisines du fourneau; ils sont séparés en minerais en gros morceaux et en minerais de grosseur moyenne. Les parties pauvres, contenant 1/2 pour 100, sont seules laissées en gros morceaux. Les morceaux riches, plus gros que le poing, sont cassés au marteau.

Il n'y a pas de personnel spécial affecté au service de ce four, qui une fois mis en feu marche seul. Lorsque l'on doit procéder au chargement et à la mise en feu, on prend dans la mine 160 ouvriers, 40 pour chaque four. Le travail commence à six heures du matin. Le surveillant distribue à chacun sa besogne, et le travail marche avec une excessive rapidité.

Un certain nombre d'ouvriers est employé à élever au niveau de la seconde partie, au moyen de brouettes roulant sur des plans inclinés, les minerais qui

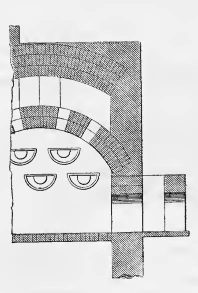


Fig. 24. — Four pour le traitement des poussières : coupe suivant CD.

doivent y être chargés. Deux ouvriers pénètrent dans la seconde partie au moyen d'une porte, et deux autres mineurs leur passent les minerais apportés des halles.

On commence par charger dans le four les morceaux les plus gros et les plus pauvres que l'on a mis de côté dans la mine. Ces morceaux, qui ont de 3 à 5 décimètres cubes, sont disposés de manière à s'arc-bouter les uns aux autres. On a pour objet de créer une voûte artificielle qui puisse remplacer la voûte en briques dans le cas où elle viendrait à se rompre. On choisit pour former cette voûte des minerais très pauvres, parce que les minerais riches, contenant toujours une quantité considérable de schistes bitumineux, s'agglomèrent et forment une voûte continue qui ne permet plus à la chaleur de s'élever dans le four. Les deux ouvriers ménagent aux quatre angles des conduits facilitant le tirage. Par-dessus cette voûte artificielle, on place les minerais de grosseur

moyenne, et l'on mélange aux minerais riches une certaine quantité de minerais pauvres, afin d'empêcher l'agglomération. Le compartiment du milieu du four n'est jamais complètement rempli de minerais, il reste toujours 1 pied d'intervalle (0^m,31) entre la partie supérieure de la charge et la plate-bande en briques.

Le chargement de la partie inférieure se fait en même temps que celui de la partie précédente. Deux ouvriers pénètrent dans la chambre, et des rouleurs amènent au second étage, à l'aide de rampes, le minerai qui doit être chargé. Ce minerai est entièrement à l'état de poussière. Il provient du nettoyage des murs des chambres de condensation, des débris de vieux fourneaux réduits en poussière. La teneur de ces minerais s'élève souvent à 62 pour 100; l'addition de matières pauvres est ici entièrement nécessaire. Ces poussières sont mises dans des cassettes, espèces de cylindres en terre dont les rebords ont de 10 à 12 centimètres de hauteur.

Auprès de la chambre supérieure on dispose des cassettes neuves destinées à remplacer toutes celles qui, dans la charge précédente, ont été fendues ou cassées dans le four. Les cassettes sont disposées les unes à côté des autres, mais jamais en contact, afin de laisser la dilatation s'effectuer librement; c'est aussi dans le même but que les ouvriers ne les laissent jamais au contact des parois de la chambre.

Quand le chargement est terminé, des maçons viennent fermer les portes des chambres intermédiaire et supérieure, et celles des chambres de condensation. Une muraille en briques, réunies par de la chaux, est faite dans chacune des portes supérieures. Une maçonnerie semblable ferme l'ouverture de la première chambre de condensation la plus voisine du foyer. Les portes des autres chambres de condensation sont fermées par des pans en bois, et les joints sont exactement lutés avec de la chaux.

Une fois tous ces préparatifs terminés, on procède à la mise en feu. Tous les ouvriers retournent à leurs travaux dans la mine, à l'exception de quatre qui allument le feu. Pour mettre les fours en feu, les quatre ouvriers commencent par mettre peu de bois dans les foyers, afin de chasser lentement la vapeur d'eau contenue dans les minerais, sans produire de dégagement de vapeurs mercurielles (On a remarqué, en effet, que les vapeurs de mercure mélangées avec la vapeur d'eau se condensent beaucoup plus difficilement). Ils augmentent graduellement l'intensité du feu en ajoutant du bois sur les grilles. Lorsque le four a chômé pendant quelque temps, il faut de quinze à vingt heures pour arriver à une température convenable. Lorsque le fourneau a marché la semaine précédente, douze heures suffisent pour la mise en feu. Dès que la température convenable est atteinte, on ferme toutes les portes de la chauffe et du cendrier, et on abandonne le fourneau à lui-même pendant trois jours environ.

Le sulfure de mercure se grille sous l'action du courant d'air qui pénètre dans la chauffe par les ouvertures ménagées à dessein. Le soufre passe à l'état d'acide sulfureux et le mercure distille.

L'appareil usité à Idria pour la condensation du mercure se compose d'une série de chambres communiquant entre elles par des ouvertures placées tantôt à la partie supérieure, tantôt à la partie inférieure des parois.

Trois ou quatre heures après que la température convenable a été atteinte, on voit le mercure couler hors des chambres les plus voisines du foyer. Ce mercure ne provient pas du grillage du cinabre contenu dans les minerais, il provient des suies et des poussières chargées dans les cassettes, qui renferment de petites gouttelettes de mercure qui se volatilisent plus promptement. Ce n'est guère qu'au bout de dix ou douze heures que le mercure provenant du grillage du cinabre commence à paraître.

Dès la seconde semaine de marche, les rôles commencent à changer, et les vapeurs de mercure se condensent en quantité plus considérable dans la

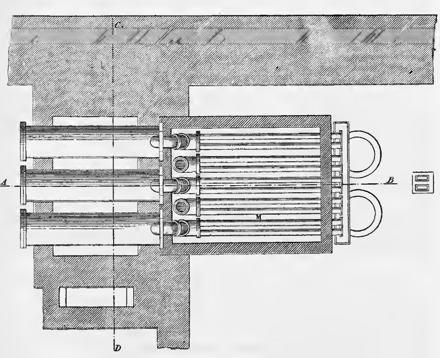


Fig. 25. — Plan du four servant au traitement des poussières.

chambre nº 4. Les chambres les plus voisines du fourneau s'échauffent à cause de la haute température des vapeurs de mercure qui les traversent, et ne retiennent qu'une moindre quantité de ces vapeurs.

Enfin, dans la marche régulière du fourneau, c'est dans la troisième chambre que se condense la plus grande partie des vapeurs, qui ne se déposent plus du tout dans la première chambre. A partir de la troisième chambre, la quantité de suie déposée sur les parois et la quantité de mercure condensée vont en décroissant jusqu'à la dernière chambre, dans laquelle la condensation est assez faible.

La composition des suies dont les parois des chambres sont recouvertes est très complexe. D'après M. Glowacky, elles contiennent jusqu'à 6 pour 100 de charbon en petits flocons excessivement légers. Ces suies sont très grasses;

elles conticnnent une huile essentielle. On rencontre aussi dans ces dépôts une matière particulière nommée idrialine, étudiée par Liebig, Dumas et Schrötter. Sa composition est : hydrogène, 5,16; carbone, 94,84. Suivant M. Liebig, sa formule chimique est $C^{24}H^{14}$; suivant M. Schrötter, elle serait différente. Cette matière se rencontre dans les suies en petits cristaux parfaitement visibles à l'œil nu; ils s'enflamment au contact d'une lampe, et ils continuent à brûler avec une vive clarté.

Ces dépôts ne sont enlevés qu'à la fin de chaque année, afin de ne pas exposer trop souvent les ouvriers à l'action des vapeurs mercurielles. A la fin de chaque année les murs sont balayés, et on porte toutes les suies recueillies dans un endroit voisin du réservoir à mercure. Elles sont placées sur une aire inclinée, formée de larges dalles juxtaposées. Un ouvrier remue ces poussières avec une pelle en bois; le mercure s'écoule dans le réservoir. Lorsque, sous l'action de ce traitement, les poussières ne donnent plus de mercure métallique, elles sont chargées dans les cassettes et repassées au fourneau Léopold.

Une opération entière dans le fourneau Léopold dure sept jours : un jour pour le chargement et la mise en feu, trois jours pour la distillation complète du mercure, trois jours pour le refroidissement et le déchargement du fourneau.

FOURS A FLAMMES.

Le fourneau Léopold présente l'inconvénient grave de ne pouvoir marcher d'une manière continue. On a remédié à cet inconvénient en employant les fours à réverbères, désignés à Idria sous le nom de fours à flammes (*flamöfen*).

1° *Four proprement dit.* — Le four est un four à réverbère ordinaire avec quelques légères modifications. La grille est en B; le bois est chargé par une porte latérale. Au delà de la chauffe, et séparée d'elle par un petit mur, est une cavité dans laquelle les ouvriers jettent le minerai élaboré. Des portes latérales permettent d'enlever le minerai jeté dans cette cavité. La sole est plane et construite en briques réfractaires.

A la partie antérieure du fourneau est une hotte mise en communication avec une cheminée. Cette hotte a été construite pour soustraire, pendant le travail, les ouvriers à l'action des vapeurs mercurielles; et la porte de travail, placée à la partie antérieure du four, est fermée par deux battants en tôle. Un prisme triangulaire est placé à la partie inférieure de cette porte, afin de permettre aux ouvriers de manœuvrer les ringards plus facilement.

Le chargement des fours se fait par une trémie placée à la partie supérieure de chaque four. Pendant le travail elle reste fermée; lorsqu'on veut faire une charge, on remplit cette trémie, et à un signal donné l'ouvrier qui est sur le sol de l'usine ouvre le registre qui ferme la trémie au moyen d'un levier qu'il manœuvre par l'intermédiaire d'une longue perche. Les huit fours à flamme sont identiques; un d'eux a été modifié pour servir à certaines expériences.

L'appareil de condensation de chacun des fours à flamme se compose de

trois tuyaux en fonte et de quatre chambres. La planche I montre la disposition de cet appareil. Une roue hydraulique permet d'élever l'eau de l'Idriza dans un réservoir, d'où elle s'écoule dans les canaux MM pour tomber par de petits robinets sur les tuyaux de condensation. Les chambres de condensation sont construites identiquement comme dans le fourneau Léopold.

La figure (26) représente la coupe des cheminées de deux fours accolés. Le tuyau supérieur, partant de la dernière chambre de condensation, se rend dans

Fig. 26. — Coupe suivant AB.

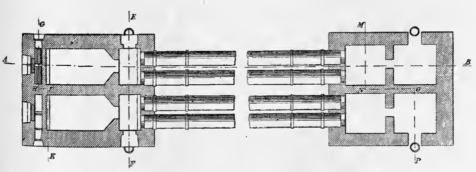


Fig. 27. — Coupe suivant ST.

le compartiment N de la cheminée. Les vapeurs qui arrivent dans ce compartiment s'élèvent par P et passent dans le compartiment Q ; de ce dernier elles passent dans le compartiment R, d'où elles s'échappent dans l'atmosphère. La cheminée est recouverte de deux plans inclinés en bois, sur lesquels se dépose une quantité assez considérable de suies.

FOUR HAHNER.

Le traitement métallurgique du cinabre n'étant qu'un véritable grillage, on a songé à employer, pour traiter ce minerai, les fours de grillage employés en Styrie et en Carinthie pour le grillage des minerais de fer.

Les figures 30 à 35 donnent la disposition de ce four.

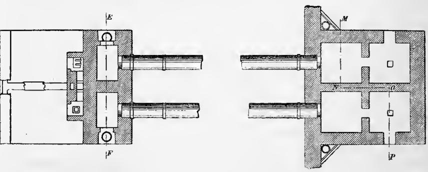


Fig. 28.

Four proprement dit. — Le four est circulaire, la chemise intérieure est en briques réfractaires, l'appareil extérieur est en briques ordinaires. Dans ce

Four à flamme d'Idria.

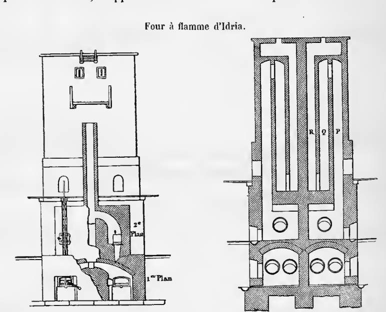


Fig. 29. — Portes de chargement.

Fig. 30. — Coupe suivant EF.

massif extérieur sont des canaux donnant passage à la vapeur d'eau qui se dégage au moment de la mise en feu du fourneau. La grille est formée de forts

barreaux de fer laissant entre eux un intervalle de $0^m,06$. Ces barreaux sont mobiles, et s'enlèvent quand on veut faire tomber une partie de la charge. Un chemin de fer est disposé en dessous de cette grille, afin de permettre à des wagons de s'approcher pour recueillir les matières qui tombent du four. Au dessus du four est un plancher en tôle formé de feuilles réunies par des boulons. Ce plancher est traversé par une trémie que l'on peut charger au moyen d'une

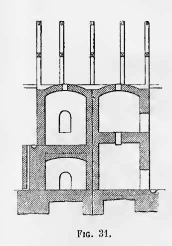


Fig. 31.

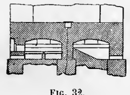


Fig. 32.

main mobile autour d'un axe. Cette main, au moment où elle rencontre la trémie, qui est inclinée, a exactement la même inclinaison que celle-ci, et la charge que contenait la main tombe dans la trémie ; l'ouvrier ouvre alors le registre qui ferme la trémie et la charge tombe dans le four.

L'appareil de condensation se compose de quatre chambres construites de la même manière que celles du fourneau Léopold. La partie supérieure de chaque chambre est formée par des feuilles de tôle assemblées à l'aide de boulons comme celles qui recouvrent le four. Sur ce plancher on peut faire arriver de l'eau qui séjourne pendant tout le temps de l'opération. Un registre rétablit la communication entre l'appareil de condensation et le four.

En calculant pour chacun des fourneaux les frais de traitement de 100 kilogrammes de minerai, on trouve :

Pour le fourneau Léopold....	1 fr.	30
Pour les fours à flammes.....	0	98
Pour le four Hahner.........	0	96

Sous le rapport des frais de traitement, le fourneau Hahner est donc supérieur. A cet avantage il en joint encore d'autres sur le fourneau Léopold : il marche d'une manière continue ; sa conduite, sa construction sont très simples. Les voûtes en briques construites dans le fourneau Léopold s'écroulent souvent sous le poids des minerais accumulés. De plus, le fourneau Hahner n'exige que

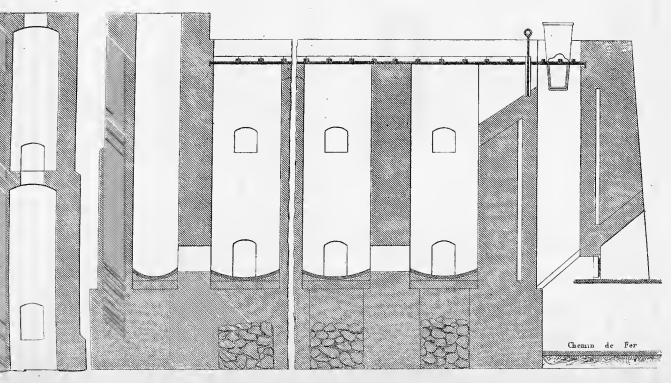
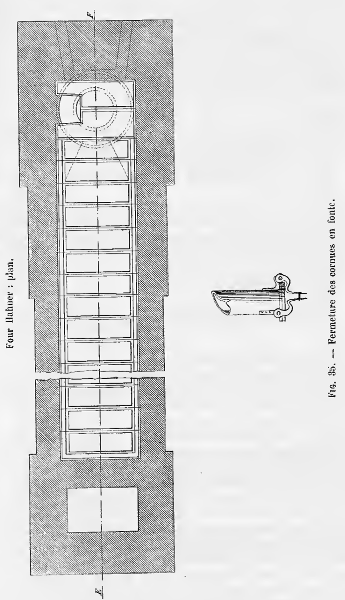


FIG. 33. — Cheminée du four Hahner.

FIG. 34. — Four Hahner, : coupe EF.

deux hommes à chaque poste, et ne nécessite pas tous les huit jours, comme le fourneau Léopold, le déplacement de cent vingt mineurs que l'on paye à la mine



Four Hahner : plan.

FIG. 35. — Fermeture des cornues en fonte.

comme si leur journée était complète, et qui reçoivent en outre un salaire pour ce surcroît de travail.

Le fourneau Léopold se prête au traitement des suies et des poussières qui ne pourraient être traitées dans le fourneau Hahner, mais rien n'empêcherait de traiter ces poussières dans un four semblable à celui qui sert pour les poussières

riches des fours à flamme (*Strubofen*), et les deux fours remplaceraient avantageusement le fourneau Léopold.

Si le four Hahner peut se substituer avec avantage au fourneau Léopold, il n'en est pas de même pour les fours à flamme, qu'il ne pourrait remplacer en aucune façon. Le fourneau Hahner donne des résultats d'autant meilleurs que la teneur des minerais traités est plus élevée. Toutes les matières traitées dans les fours à flamme, suies, poussières, schlamms de la préparation mécanique, grubenklein, ont une teneur moyenne de 1,55 pour 100. Des minerais de cette teneur, traités dans le fourneau Hahner, donneraient lieu à une dépense plus élevée que dans les fours à flamme. Du reste, la nature elle-même de ces minerais s'oppose à ce qu'ils puissent être grillés dans le fourneau Hahner. Ils sont en morceaux très petits, les plus gros ayant au maximum un volume d'un cube de 15 lignes de côté. Ces minerais, chargés dans le fourneau Hahner, empêcheraient l'air de circuler librement, condition nécessaire pour une bonne marche du fourneau.

Ainsi, en résumé, le fourneau Hahner remplacerait avantageusement le fourneau Léopold pour le traitement des minerais tenant 3 ou 4 pour 100, mais il ne saurait être substitué aux fours à flamme, qui lui sont toujours supérieurs sous le rapport de la marche et des frais de traitement dans le cas de minerais très menus.

USINE DE NEW ALMADEN.

A New Almaden le four se compose de quatre parties : 1° le foyer A ; 2° la chambre à minerai B, munie de quatre portes D de déchargement ; 3° d'un conduit C, dans lequel les poussières entraînées et les cendres de bois se déposent ; 4° d'un petit condenseur EEE divisé en trois compartiments, destiné à recueillir le principal produit de la condensation.

Tout le massif du fourneau repose sur un radier en bois X. Dans la fondation et sur toute la longueur du four proprement dit, existe une seule voûte en brique F, tandis que dans celle du petit condenseur il y en a deux, G, H (fig. 38 et 39). Deux plans inclinés, cimentés avec soin, forment le bas du conduit, et leur ligne d'intersection a une très légère pente vers l'une des extrémités. A la naissance du cintre ou un peu au-dessous, des plaques en tôle I isolent complètement la maçonnerie supérieure de l'inférieure, arrêtent le mercure qui filtre toujours dans les joints des briques et le font écouler dans les canaux intérieurs qui le conduisent dans les récipients en fonte placés à l'extrémité la plus basse. Dans les anciens fourneaux, on avait négligé cette précaution, de sorte que le mercure avait pénétré dans les fondations.

Le foyer A est très étroit ($0^m,50$) ; le combustible est du bois de sapin ; les flammes peuvent s'élever sans difficulté jusqu'au haut du four. Aux deux extrémités de la chambre à minerai se trouvent deux murs à claire-voie en briques réfractaires, construits en arcs de cercle, afin de résister à la poussée de la charge. Tout l'intérieur, ainsi que la chambre du foyer, a une chemise en

briques réfractaires. Les deux murs latéraux sont réunis à leur partie supérieure par une voûte surbaissée dans laquelle on ménage deux ouvertures K sur toute la largeur du fourneau pour faire le chargement. La paroi extérieure du foyer est percée de quatre ouvertures, chacune de $0^{m},20$ de côté, disposées sur toute la hauteur de l'appareil ; elles sont fermées pendant l'opération par des portes

Fig. 36. — Four : coupe suivant ABCD.

en fonte qui sont ouvertes quand elle est terminée, afin que l'air froid, appelé par une cheminée placée au-dessus du petit condenseur, refroidisse promptement l'intérieur du fourneau. Des armatures en bois, placées entre chaque

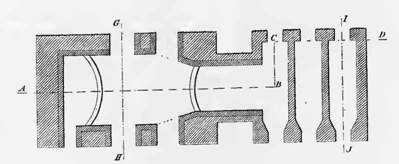


Fig. 37. — Plan suivant EF.

porte et à une assez faible distance les unes des autres sur les côtés, sont reliées entre elles par des tirants en fer.

La coupe IJ d'un compartiment du petit condenseur montre le plan incliné qui conduit le mercure liquide dans un canal L régnant sur toute la longueur

des chambres et communiquant à un bassin placé à une des extrémités (fig. 40). Les deux ouvertures M de chaque compartiment sont fermées et lutées pendant

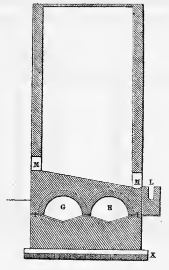


FIG. 38. — Petit condenseur : coupe suivant IJ.

l'opération et ouvertes après refroidissement pour le nettoyage de l'intérieur.

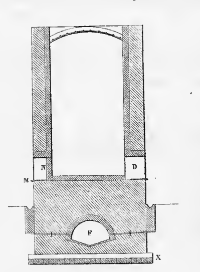


FIG. 39. — Fourneau : coupe suivant GH.

Des armatures semblables à celles du fourneau proprement dit et disposées de la même manière consolident tout l'appareil.

Le grand condenseur dans lequel passent les fumées du four se compose de

12 compartiments formés par des cloisons en briques ordinaires, réunies à leur partie supérieure par des voûtes en plein cintre (fig. 41). Chacun d'eux a deux ouvertures pour le nettoyage : le fond est formé de deux plans inclinés vers le dehors, qui déversent le liquide dans deux canaux collecteurs. De fortes armatures en bois, réunies par quatre tirants en fer et placées entre chaque porte, soutiennent toute la construction.

Les fondations reposent encore sur un radier ; trois canaux comme ceux du

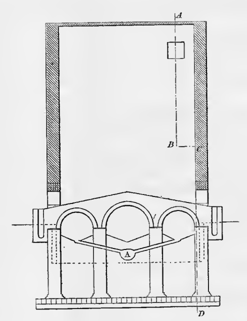


Fig. 40. — Grand condenseur : coupe suivant EFGH.

petit condenseur déversent leurs produits dans un conduit central A communiquant au récipient général placé près du foyer.

Chargement. — Le four froid, les chargeurs descendent dans le fourneau. Ils disposent sur la sole une couche de briquettes faites avec les menus en ménageant trois conduits régnant sur toute la longueur de la chambre à minerai, pour le passage des gaz chauds. Sur les côtés, on monte un mur en briquettes jusqu'à environ 0m,60 au-dessus de la clef de voûte des portes D. On charge ensuite le minerai en morceaux, mais on a soin, tous les 0m,75, de ménager comme précédemment trois conduits dans la masse. Comme les gaz du foyer tendent toujours à s'élever et à passer de préférence dans les canaux supérieurs, on rétrécit un peu ceux-ci de manière que les flammes se répartissent également sur toute la hauteur de la charge. Le fourneau plein jusqu'à la voûte, on recouvre le minerai avec les poussières fines retirées des condenseurs et préalablement mélangées avec de la chaux éteinte. On place ensuite sur les deux bancs V qui font rebords dans les couvertures de chargement, des plaques

en fonte formant voussoirs munies d'une poignée ; les joints sont ensuite cimentés avec soin, puis le tout est recouvert d'une couche de mortier fin. Le chargement

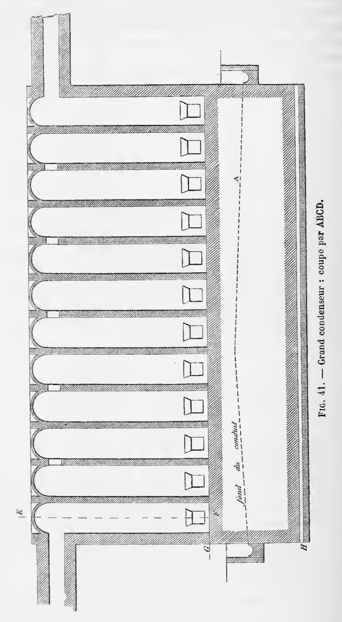


Fig. 41. — Grand condenseur : coupe par ABCD.

terminé, on ferme les portes inférieures par un mur N en briques réfractaires de $0^m,45$ d'épaisseur, maintenu fixe au moyen d'une plaque en fonte M de $0^m,15$, scellée dans la muraille.

Le chargement dure vingt-quatre heures avec six hommes.

Sitôt les portes fermées, on met en feu et on active le chauffage le plus possible. Selon l'humidité du minerai, le mercure reste plus ou moins longtemps à se dégager; généralement cinq heures après la mise en marche, les premières gouttelettes se forment. La durée de l'opération varie aussi dans le même sens que l'hygrométrie de la charge ; elle est comprise entre cinquante et soixante-dix heures.

Vers la fin de l'opération, le premier compartiment du petit condenseur est à une température trop élevée pour que le mercure se condense. La sublimation est terminée quand le troisième compartiment ne donne plus rien.

L'opération achevée, on démolit les murs en briques N des portes D, et on ouvre les quatre soupiraux du foyer. Devant les premières, on place des plaques en tôle arrivant jusqu'au-dessus des wagons en fer; le four est vidé avec des crochets, et les matières stériles sont jetées sur les haldes. Le déchargement est fait par deux hommes en vingt-quatre heures.

Après le déchargement, on laisse encore refroidir le fourneau pendant douze heures, puis on procède à une nouvelle charge. Pendant cette dernière, on nettoie le petit condenseur, on retire beaucoup de poussières fines déposées sur le fond ou sur les parois. Ces poussières contiennent probablement de l'acide arsénieux, provenant du mispickel contenu dans les minéraux, et enfin du sulfure de mercure qui s'est formé de nouveau; il suffit de les mélanger avec de la chaux éteinte et de les laisser exposées à l'air pour qu'à chaque opération on en puisse retirer 20 flasks de métal ($226^{kg},5$).

BIBLIOGRAPHIE

MERCURE.

BRAME. — *Inst.*, 1849, p. 403.
BRANCHI. — *Répert.*, VI, 77.
BURNETT. — *Phil. Trans.*, 1822, p. 402.
EHRENBERG. — *Pogg.*, XXIV, 40.
FARADAY. — *Pogg.*, IX, 7.
GLADSTONE. — *Ann. de chim. et de phys.*
KARSTEN. — *Pogg.*, LXXI, 245.
MERGET. — *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXV, 21.
MOHR. — *Ann. Pharm.*, XXV, 222.
REGNAULT. — *Comptes rendus*, L, 1063.
ROUX. — *Journ. de pharm.*, XI, 215.
VOGEL. — *Ann. Chim.*, LVIII, 171.
WISTTSTEIN. — *Répert.*, LXV, 362.

AMALGAMES.

AIKEN. — *Gilb.*, XIV, 242.
BAUER. — *Deutsch. Ges. Ber.*, IV, 449.
BECQUEREL. — *Comptes rendus*, LVI, 237.
BOETTGER. — *Journ. prakt. Chem.*, I, 303 et XII, 351.
BOULLAY. — *Ann. Chim. Phys.*, XXXIV, 345.
BRAME. — *Instit.*, 1853, 244.
BRAULT et POGGIALE. — *J. Pharm.*, XXI, 140.
CAILLETET. — *Comptes rendus*, XLIV, 1250; LI, 778; LXIV, 857.
CALVERT et JOHNSON. — *Phil. Mag.*, [4], XVIII, 354.
CARSTANJEN. — *Journ. prakt. Chem.*, CII, 84.
CHAPMANN. — *Chem. Soc. J.* [2], IV, 121.
CLAUDET. — *Phil. Mag. J.* [4] II, 253.
COSSA. — *Leitschr. Chem.*, 1870, 443.
CROOKEWITT. — *J. B.*, 1848, 393.
DAMOUR. — *Ann. Min.* [3], XV, 41 et *J. pr. Chem.*, XVII, 346.
DANIELL. — *Pogg.*, XX, 260.
DOBEREINER. — *Schw.*, XVII, 238 et XLII, 182.
EVANS. — *Journ. de pharm.* [3], XIV, 445.
GAUGAM. — *Comptes rendus*, XLII, 430.
GOBEL. — *Schw.*, XLVIII, 486.
GROVE. — *Phil. Mag. J.*, XV, 83.
HEURG. — *Pogg.*, LII, 187.
HORSFORD. — *Sill. Ann. J.* [2], XIII, 305.
JORDAN. — *Journ. prakt. Chem.*, X, 439.
JOULE. — *Journ. Chem. Soc.* [2], I, 378.
KLAUER. — *Ann. Pharm.*, X, 89.
KNOPP. — *Chem. Centr.*, 1853, 138.
KONIG. — *Journ. prakt. Chem.*, LXIX, 461 et LXX, 64.
KRAUT et POPP. — *Ann. Pharm.*, CLIX, 188.
KUPPSER. — *Ann. Chim. Phys.*, XL, 293.
MATTHIESEN. — *Pogg.*, CX, 21.
NICKLES. — *Comptes rendus*, XXXVI, 154.
PETTENKOFER. — *Ann. Chem. und Pharm.*, LXX, 344.
PHIPSON. — *Bull. Soc. Chim.*, V, 243.
REGNAULD. — *Comptes rendus*, LI, 778; LII, 233 et 534 et LXIV, 611.
RUNGE. — *Pogg.*, IX, 479.
SERULLAS. — *Ann. de chim. et de phys.*, XXXIV, 192.

Schonbein. — *Pogg.*, CXII, 445.
Tissier. — *Comptes rendus*, XLIX, 54 et LI, 833.
Varrentrapp. — *Ann. de pharm.*, LXXIII, 256.
Vogel. — *Crell. Chem. Ann.*, 1789, II, 309.
Wood. — *Chem. News*, VI, 135.

AMALGAME D'AMMONIUM.

Berzelius et Pontin. — *Gilb.*, VI, 260.
Boettger. — *Journ. prakt. Chem.*, I, 302.
Davy. — *Phil. Trans.*, 1808, 353.
Gallatin. — *Phil. Mag.* [4], XXXVIII, 57.
Grove. — *Phil. Mag. Journ.*, XIX, 98.
Gunning. — *Deutsche Ges. Berl.*, III, 19.
Landolf. — *Ann. de pharm.*, supplément, VI, 346.
Pfeil et Lippman. — *Sillim. Am. Journ.* [2], XLII, 72.
Seebeck. — *A. Gehl.*, V, 482.
Seely. — *Chem. News*, XXI, 265.
Wetherill. — *Sillim. Amer. Journ.* [2], XL, 160.
Weyl. — *Pogg.*, CXXIII, 358.

OXYDES.

Anthon. — *Répert.*, LVIII, 305.
Berthollet. — *Ann. de chim.*, I, 61.
Boudet. — *Journ. de pharm.*, XXIV, 253.
Debray. — *Comptes rendus*, LXXVII, 123 et XCIV, 1222.
Descloizeaux. — *Ann. de chim. et de phys.* [4], XX, 201.
Duflos. — *N. Br. Arch.*, XXIII, 310 et *Schw.*, LXV, 115.
Finkener. — *Pog.*, CX, 628.
Fischer. — *Pogg.*, IX, 258 et XII, 504, et *Kastn. Arch.*, XVI, 218.
Fonberg. — *Ann. de chim. et de phys.* [4], I, 300.
Gay-Lussac. — *Comptes rendus*, XVI, 309.
Gossmann. — *Répert.*, LXI, 312.
Guibourt. — *Ann. de chim. et de phys.*, I, 422.
Keir. — *Schw.*, LIII, 166.
Lassaigne. — *Journ. Chim. med.*, VIII, 582.
Lefort. — *Nouv. Journ. de pharm.*, VIII, 5.
Marchand. — *Pogg.*, XLII, 459.
Meunier. — *Comptes rendus*, LX, 557 et 1232.
Meyer. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1873, 11.
Mialhe. — *Ann. de chim. et de phys.* [2], V, 170.
Millon. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XVIII, 333.
Moberg. — *Journ. prakt. Chem.*, XXVIII, 231.
Orfila. — *Journ. Chim. med.*, VI, 321.
Pagenstecher. — *Répert.*, XXVII, 27.
Pelouze. — *Comptes rendus*, XVI, 50.
Proust. — *Gilb.*, XXV, 175.
Rose. — *Pogg.*, XIII, 59 ; XXXIII, 241 ; XL, 75 et CVII, 298.
Roucher. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXVII, 353.
Saladin. — *Journ. Chim. med.*, VII, 530.
Schaffner. — *Ann. de pharm.*, LI, 181.
Schindler. — *Mag. Pharm.*, XXXIII, 29.
Thaulow. — *Journ. prakt. Chem.*, XXXI, 370.
Thompson. — *Phil. Mag. Journ.*, X, 179.
Vogel. — *Ann. de chim*, LXXXIV, 221 ; *Journ. prakt. Chem.*, XXIX, 273 et *Kastn. Arch.*, XXIII, 80.
Wackenroder. — *Répert.*, LXI, 24.
Winckler. — *Répert.*, XXXI, 475.
Wittstein. — *Répert.*, LVII, 42 et LXXXI, 156.

SULFURES.

BARFOED. — *Journ. prakt. Chem.*, XCIII, 230.
BEALEY. — *Chem. Soc. quart. Journ.*, IV, 180.
BERTHIER. — *Ann. de chim. et de phys.*, XXXIII, 161, XXXIX, 247.
BERZELIUS. — *Pogg.*, VII, 149.
BOLLEY. — *Ann. de pharm.*, LXXV, 239.
BRANDE. — *Quart. Journ. of Sc.*, XVIII, 292.
BRUNNER. — *Pogg.*, XV, 593.
BUCHOLZ. — *Schw. Journ.*, IX, 170.
DOBEREINER. — *Schw.*, LXI, 380.
FICKENTSCHER. — *Répert.*, XXXIII, 429.
FIELD. — *Chem. Soc.*, XII, 158.
FIRMENICH. — *Dingl. polyt. Journ.*, CLXII, 370.
FLECK. — *Journ. prakt. Chem.*, XCIX, 247.
FUCHS. — *Pogg.*, XXXI, 581.
GAUTHIER-BOUCHARD. — *Répert. de chim. appl.*, 1862, 273.
HAUSAMANN. — *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1874, p. 1746.
HEUMANN. — *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1874, p. 750, 1388 et 1486.
JACOBSON. — *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXVIII, 410.
KIRCHOFF. — *Scher. Journ.*, II, 290.
KOPP. — *Jahresb.*, 1850, 332.
LIEBIG. — *Ann. de pharm.*, V, 289 et VII, 49.
MARTIUS. — *Kastn. Arch.*, X, 497.
MITSCHERLICH. — *Pogg.*, XVI, 353.
MONHEIM. — *Répert.*, XLV, 273.
PROUST. — *Gilb.*, XXV, 174.
RAMMELSBERG. — *Pogg.*, XLVIII, 176.
SCHNEIDER. — *Pogg.*, CXXVII, 488.
SCHRŒTTER (VON). — *Wien. Akad. Berl.*, LXVI, 79.
SEGUIN. — *Ann. de chim.*, XC, 252.
STORCH. — *Répert.*, XXXV, 107.
VOGEL. — *Kastn. Arch.*, XXIII, 82.
WAGNER. — *Journ. prakt. Chem.*, XCVIII, 23.
WEBER. — *Pogg.*, XCVII, 76.
WEHRLE. — *Zeitsch. Phys.*, II, 27.

CHLORURES.

BAUDRIMONT. — *Ann. de chim. et de phys.* [4], II, 45.
BENNEWYN. — *Arch. de pharm.* [2], CXXI, 52.
BERTHÉ. — *Comptes rendus*, XLIII, 162.
BERTHELOT. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLVI, 492.
BILTZ. — *Arch. de pharm.* [2], CXL, 202.
BONSDORFF. — *Pogg.*, XVII, 130.
BOULLAY. — *Ann. de chim. et de phys.*, XXXIV, 343.
BROOKE. — *Ann. Phil.*, XXII, 285.
BUCHNER. — *Répert.*, III, 31 et 106; IV, 289; IX, 303; LIII, 70.
BUTLEROW. — *Chem. Centr.*, 1857, 388.
CALVERT. — *Journ. de pharm.* [3], III, 121.
CAPITAINE. — *Journ. de pharm.*, XXV, 549.
CAUCAL. — *Journ. de chim. méd.*, V, 358.
DAVY. — *Phil. Trans.*, 1822, 364.
DEBRAY. — *Comptes rendus*, LXVI, 1339.
DESCHAMPS. — *Journ. de pharm.*, XXV, 22.
DEVILLE et TROOST. — *Comptes rendus*, XLV, 821.
DRANTY. — *Journ. Chim. médic.*, XII, 651.
ERLENMEYER. — *Ann. de pharm.*, CXXXI, 124.
FISCHER. — *Pogg.*, IX, 258.
FLASHOF. — *N. Trans.* [4], II, 453.
FONBERG. — *Ann. de chim. et de phys.* [4], I, 300.

Geiger. — *Berl. Jahrb.*, 1819, 355, et *Mag. Pharm.*, XVII, 65 et XXIX, 240.
Guibourt. — *Journ. de pharm.*, XV, 315, et *Journ. Chim. méd.*, II, 274.
Hempel. — *Ann. de pharm.*, CVII, 97.
Hennel. — *Quart. Journ. of Sc.*, XVIII, 295.
Hessenberg. — *Jahresb.*, 1854, 869.
Hochstetter. — *Journ. prakt. Chem.*, XXVII, 373.
Holmes. — *Chem. News.*, V, 351.
Jewel et Henry. — *Journ. de pharm.*, VIII, 545.
Jorgensen. — *Journ. prakt. Chem.* [2], VI, 82.
Lahouré. — *Journ. de pharm.*, IV, 329.
Larocque. — *Journ. de pharm.* [3], IV, 9.
Lassaigne. — *Ann. de chim. et de phys.*, LXIV, 103.
Marignac. — *Ann. Mines* [5], XV, 272.
Martius. — *Ann. de pharm.*, IX, 197.
Melsens. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXVI, 220.
Mialhe. — *Journ. de pharm.*, XXII, 586 et XXVI, 108 et *Ann. de chim. et de phys.* [3], V, 169 et XXVII, 630.
Millon. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XVIII, 391, et *Comptes rendus*, XIX, 742.
Mitscherlich. — *Pogg.*, XXIX, 193.
Morh. — *Ann. de pharm.*, XXXI, 183.
Odling. — *Chem. Soc. Journ.* [2], II, 211.
Pagenstecher. — *Répert.*, LXII, 25 et LXXIII, 1.
Péan de Saint-Gilles. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXVI, 80.
Pettenkofer. — *Répert.*, III, 31.
Pfaff. — *Schw.*, XLV, 100.
Planche. — *Ann. de chim.*, LXVI, 168.
Planche et Soubeiran. — *Journ. de pharm.*, XII, 651.
Poggiale. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], VIII, 463.
Reinsch. — *Journ. prakt. Chem.*, XXIV, 249.
Riegel. — *Jahrb. pr. Pharm.*, X, 8 et XI, 396 et *Arch. de pharm.* [2], LXI, 294.
Righini. — *Journ. Chim. méd.*, XVIII, 190.
Roscoe. — *Ann. de pharm.*, CXXI, 356.
Rose. — *Pogg.*, IX, 375; XIII, 59; XXXIII, 240; XL, 75; XLIV, 325; LI, 423; LXI, 294; XCVI, 550; CVII, 298.
Roucher. — *Comptes rendus*, XIX, 773.
Sartorius. — *Ann. de pharm.*, XCVI, 335.
Schabus. — *Wien. Akad. Berl.*, IX, 389.
Schaffhaul. — *Ann. de pharm.*, XLIII, 25.
Schneider. — *Kastn. Arch.*, V, 71 et *Pogg.*, CXV, 167.
Serullas. — *Ann. de chim. et de phys.*, XLVI, 306.
Simon. — *Répert.*, LII, 145.
Skey. — *Chem. News*, XXIII, 232.
Soubeiran. — *Journ. de pharm.*, XV, 523 et XXIX, 502.
Sterler. — *Répert.*, III, 105.
Thaulow. — *Journ. prakt. Chem.*, XXXI, 370.
Topsoe. — *Wien. Akad. Berl.*, LXVI, 38.
Trautwein. — *Répert.*, XI, 72.
Vauquelin. — *Ann. de chim. et de phys.*, XCV, 103.
Vogel. — *Journ. prakt. Chem.*, VIII, 107 et XXIX, 273.
Voit. — *Ann. de pharm.*, CIV, 341.
Wagner. — *Dingl. polyt. Journ.*, CLXXVI, 139.
Winckler. — *Répert.*, XXXV, 123.
Wohler. — *Ann. de pharm.*, XC, 124.

BROMURES.

Berthelot. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLVI, 492.
Bonsdorff. — *Pogg.*, XIX, 339.
Clarke. — *Sill. Amer. Journ.* [3], XVI, 401.
Handl. — *Wien. Akad. Bert.*, XXXVII, 386.
Henry. — *Journ. de pharm.*, XV, 56.
Hjordldahl. — *Zeitsch. Kryst.*, III, 362.

Lœwig. — *Mag. Pharm.*, XXXIII, 7.
Rammelsberg. — *Pogg.*, LV, 248.

IODURES.

Artus. — *Journ. prakt. Chem.*, VIII, 63.
Berthelot. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLVI, 492.
Berthemot. — *Journ. de pharm.*, XIV, 186 et 610, et XVII, 456.
Boullay. — *Ann. de chim. et de phys.* [2], XXXIV, 364.
Debray. — *Comptes rendus*, LXVI, 1339.
Descloizeaux. — *Comptes rendus*, LXXXIV, 1418.
Deville — *Comptes rendus*, LXII, 1157.
Ditte. — *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXI, 28.
Dublanc. — *Journ. de pharm.* [3], XV, 64.
Elder. — *Proceed. of Roy. Soc.*, XXVIII, 284.
Field. — *Chem. Soc. Journ.* [2], I, 28.
Frankenheim. — *Journ. prakt. Chem.*, XVI, 4.
Hautefeuille. — *Comptes rendus*, LXIV, 704.
Hayes. — *Sill. Americ. Journ.*, XVI, 174.
Henry. — *Journ. de pharm.*, XIII, 410.
Hunt. — *Phil. Mag. Journ.*, XII, 27.
Inglis. — *Phil. Mag. Journ.*, VIII, 17.
Jörgensen. — *Journ. prakt. Chem.* [2], II, 357.
Kekulé. — *Ann. Chem. Pharm.*, supplément, II, 1862, p. 101.
Kœhler. — *Deutsch. Chem. Gesel.*, 1879, 608.
Labouré. — *Journ. de pharm.* [3], IV, 329.
Lea. — *Sill. Amer. Journ.* [3], VII, 34.
Meusel. — *Deutsch. Chem. Gesel.*, III, 123.
Mialhe. — *Nouv. Journ. de pharm.*, IV, 36.
Mitscherlich. — *Pogg.*, XXVIII, 117.
Mohr. — *Arch. Pharm.* [2], LV, 29.
Oppenheim. — *Deutsch. Chem. Gesel.*, II, 571.
Rammelsberg. — *Pogg.*, XLIV, 578 et XLVIII, 182.
Reynoso. — *Comptes rendus*, XXXIX, 696.
Riecker. — *N. Jahrb. pr. Pharm.*, XXVII, 20.
Saladin. — *Journ. de chim. méd.*, VII, 530.
Schiff. — *Ann. de pharm.*, CXI, 371.
Schlesinger. — *Répert.*, XXV, 74 et LXXXV, 74.
Selmi. — *Instit.*, 1844.
Silber. — *N. Br. Arch.*, XXVIII, 62.
Soubeiran. — *Journ. de pharm.*, XXVII, 744.
Souville. — *Journ. de pharm.*, XXVI, 474.
Squire. — *Chem. Centralbl.*, 1862, 606.
Warington. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], VII, 416 et *Phil. Mag. Journ.*, XXI, 192.
Weber. — *Pogg.*, C, 127
Weyl. — *Pogg.*, CXXXI, 524.
Willm et Caventon. — *Bull. Soc. Chim.*, XIII, 220.
Wittstein. — *Répert.*, LXIII, 322.

FLUORURES.

Berzelius. — *Pogg.*, I, 35.
Finkener. — *Pogg.*, CX, 142 et 628, et CXI, 246.
Fremy. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLVII, 38.
Rose. — *Pogg.*, XIII, 66.

AZOTURE.

Hirzel. — *Jahr.*, 1852, 419.
Plantamour. — *Ann. de pharm.*, XL, 115.

PHOSPHURE.

Rose. — *Pogg.*, XXIV, 335 et XL, 75.
Schwarzenberg. — *Ann. de pharm.*, LXV, 159.
Trommsdorff. — *N. Trans.*, XVII, 263.
Wittstein. — *Répert.*, LVII, 60.

ARSÉNIURES.

Capitaine. — *Journ. de pharm.*, XXV, 559.
Dranty. — *Journ. Chim. méd.*, XII, 650.

HYPOSULFITES.

Rammelsberg. — *Pogg.*, LVI, 319.

HYPOSULFATES.

Rammelsberg. — *Pogg.*, LIX, 472.

SULFITES.

Péan de Saint-Gilles. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXVI, 80.

SULFATES.

Brooke. — *Pogg.*, LXVI, 63.
Fourcroy. — *Ann. de chim.*, X, 307.
Geiseler. — *N. Br. Arch.*, XIV, 115.
Hopkins. — *Sill. Amer. Journ.*, XVIII, 364.
Jacobsen. — *Pogg.*, LXVIII, 411.
Kane. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], LXXII, 273, et *Ann. de pharm.*, XIX, 5.
Mohr. — *Ann. de pharm.*, XXXI, 180.
Phillips. — *Phil. Mag.*, X, 206.
Planche. — *Ann. de chim.*, LXVI, 168.
Rose. — *Pogg.*, XL, 75.
Souville. — *Journ. de pharm.*, XXVI, 474.
Wackenroder. — *Ann. de pharm.*, XLI, 319.

CHLORATES, BROMATES, IODATES.

Benckiser. — *Ann. de pharm.*, XVII, 259.
Ditte. — *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXI, 28.
Kekulé. — *Ann. de pharm.*, supplément, II, 101.
Lautsch. — *Journ. prakt. Chem.*, C, 86.
Lefort. — *Journ. de pharm.*, 1845, V.
Millon. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XVIII, 307.
Palm. — *Russ. Pharm. Zeitschr.*, 1862, 149.
Rammelsberg. — *Pogg.*, XLIV, 570; LV, 79, et CXXXIV, 524.
Topsoe. — *Wien. Akad. Berl.*, LXVI, 2.

CARBONATES.

Anthon. — *Répert.*, LXIII, 22.
Gossmann. — *Répert.*, LXI, 311.
Lefort. — *Nouv. Journ. de pharm.*, VIII, 5.
Phillips. — *Ann. Phil.*, XXVI, 109.
Rose. — *Pogg.*, LIII, 117.
Setterberg. — *Pogg.*, XIX, 59.
Trumermann. — *Kastn. Arch.*, XX, 23.
Wittstein. — *Répert.*, LVII, 42.

AZOTATES.

Brooks. — *Pogg.*, LXVI, 63.
Brugnatelli. — *Ann. de chim.*, XXVII, 74.
Gerhardt. — *Ann. de pharm.*, LXXII, 74.
Gilm. — *Journ. prakt. Chem.*, LXXV, 49.
Jahn. — *Ann. de pharm.*, XXI, 149.
Kane. — *Ann. de chim. et de phys.*, LXXII, 252.
Lang. — *Journ. prakt. Chem.*, LXXXVI, 295.
Lefort. — *Journ. de pharm.* [3], VIII, 7.
Marignac. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXVII, 332.
Mialhe. — *Journ. de pharm.*, XXII, 588.
Millon. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XVIII, 361.
Mitscherlich. — *Pogg.*, IX, 387.
Rammelsberg. — *Pogg.*, LIV, 229, et LVI, 318.
Riegel. — *Jahrb. f. Pharm.*, XI, 396.
Rose. — *Pogg.*, XIII, 67, et XL, 75.
Simon. — *Pogg*, XLI, 424.
Souville. — *Journ. de pharm.*, XXVI, 474.
Stædeler. — *Ann. de pharm.*, LXXXVII, 129.
Trommsdorf. — *N. Tr.*, XVII, 263.
Wackenroder. — *Ann. de pharm.*, XLI, 317.

COMPOSÉS AMMONIÉS

Beissenhirtz. — *Br. Arch.* [1], II, 294.
Bœtger. — *Journ. prakt. Chem.*, VIII, 481.
Boullay. — *Ann. de chim. et de phys.*, XXXIV, 345.
Bucholz. — *Berl. Jahr.*, 1806, 207.
Caillot et Corriol. — *Journ. de pharm.*, IX, 381.
Carey-Lea. — *Sillim. Amer. Journ.* [2], XXXII, 374.
Davy. — *Phil. Trans.*, 1822, 362.
Duflos. — *N. Br. Arch.*, XXIII, 311.
Finkener. — *Pogg.*, CX, 147 et 632.
Fourcroy. — *Ann. de chim.*, XIV, 37.
Geiger. — *Mag. Pharm.*, XI, 153.
Geiseler. — *N. Br. Arch.*, XXI, 147.
Hennel. — *Quart. Journ. of Sc.*, XVIII, 297.
Hirzel. — *Zeitschr. f. Pharm.*, 1850, 6, et *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXXXIV, 258.
Isambert. — *Comptes rendus*, LXVI, 1259.
Kane. — *Pogg.*, XLII, 383, et LXXII, 383, et *Ann. de chim. et de phys.*, LXXII, 257.
Kosmann. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXVII, 238.
Krug. — *Arch. de pharm.* [2], XLII, 1.
Lefort. — *Journ. de pharm.*, 1845, 5.
Millon. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XVIII, 397.
Mitscherlich. — *Journ. prakt. Chem.*, XIX, 455, et *Pogg.*, IX, 399.
Monheim. — *Répert.*, XXXIV, 391.
Nessler. — *Chem. Centralbl.*, 1856, 529.
Pagenstecher. — *Répert.*, XV, 252.
Péan de Saint-Gilles. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXVI, 95.
Plantamour. — *Ann. de pharm.*, XL, 120.
Pleisch. — *Zeitsch. Phys.*, III, 318.
Rammelsberg. — *Pogg.*, XLVIII, 184, et LV, 82 et 248; XC, 34, et CIX 377.
Rose. — *Pogg.*, XX, 160.
Schindler. — *Répert.*, XXXVI, 238.
Schmieder. — *Journ. prakt. Chem.*, LXXV, 136.
Schwarzenbach. — *Jahr.*, 1864, 285.
Sonnenschein. — *Ann. de pharm.*, CI, 20.
Soubeiran. — *Journ. de pharm.*, XII, 465, et *Ann. de chim. et de phys.* [2], XXXVI, 220.
Stein et Buchner. — *Répert.*, XVI, 406.
Stoltze. — *Berl. Jahrb.*, XXV, 49.
Ullgren. — *Pogg.*, XLII, 392.

WAGNER. — *Journ. prakt. Chem.*, LIII, 378.
WEYL. — *Pogg.*, CXXI, 601, et CXXXI, 546.
WINCKLER. — *Répert.*, XXXIII, 196.
WITTSTEIN. — *Répert.*, LVII, 48 et LXIII, 322.
WOHLER. — *Ann. de pharm.*, XXVI, 203.

DOSAGE DU MERCURE.

FRESENIUS. — *Traité d'analyse chimique.*
HEMPEL. — *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CVII. 97, et CX, 177.
LIEBIG. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXIX, 98.
MOHR. — *Traité d'analyse volumétrique.*
PERSONNE. — *Bull. Soc. chim.*, 1863, 274.
ROSE. — *Pogg.*, CX, 529.

MÉTALLURGIE.

COIGNET. — Rapport sur les mines de New-Almaden. *Ann. des mines* [6], IX, 561.
HUYOT. — *Annales des mines* [5], V, 1.
KUSS. — *Annales des mines* [7], XIII, 1.

TABLE DES MATIÈRES

CUIVRE

CHAPITRE PREMIER

CUIVRE MÉTALLIQUE

CHAPITRE II

ALLIAGES DU CUIVRE

CHAPITRE III

COMBINAISONS DU CUIVRE AVEC LES MÉTALLOIDES

CHAPITRE IV

SELS OXYGÉNÉS DE CUIVRE

CHAPITRE V

SULFOSELS DE CUIVRE

CHAPITRE VI

CHAPITRE VII

CARACTÈRES DES SELS DE CUIVRE

MERCURE

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

BOURLOTON. — Imprimeries réunies, A, rue Mignon, 2, Paris.